THESE DE DOCTORAT D'ETAT

ÈS-SCIENCES

Présentée

à l'Université PIERRE et MARIE CURIE

PARIS VI

par MICHEL OLLIVON

pour obtenir le grade de docteur ès-Sciences.

Sujet de la thèse :

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES TRIGLYCÉRIDES POLYMORPHISME ET TRANSITIONS DE PHASES

soutenue le 16 Mars 1982.
devant le jury composé de :

Mme M. DUPEYRAT	.....	*Présidente* .....
Mr R. PERRON	.....	*Examinateur* .....
Mr C. GARY-BOBO	.....	*Examinateur* .....
Mr P. BOTHOREL	.....	*Examinateur* .....
Mr H. CHAVERON	.....	*Examinateur* .....
Mr A.J. BERTEAUD	.....	*Examinateur* .....
Mr J.P. WOLFF	.....	*Examinateur* .....

UNIV.
LIBRARY
URB.

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

ÈS-SCIENCES

Présentée

à l'Université PIERRE et MARIE CURIE

PARIS VI

par MICHEL OLLIVON

pour obtenir le grade de docteur ès-Sciences.

Sujet de la thèse :

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES TRIGLYCÉRIDES POLYMORPHISME ET TRANSITIONS DE PHASES

soutenue le 16 Mars 1982.
devant le jury composé de :

Mme M. DUPEYRAT	.....	*Présidente* .....
Mr R. PERRON	.....	*Examinateur* .....
Mr C. GARY-BOBO	.....	*Examinateur* .....
Mr P. BOTHOREL	.....	*Examinateur* .....
Mr H. CHAVERON	.....	*Examinateur* .....
Mr A.J. BERTEAUD	.....	*Examinateur* .....
Mr J.P. WOLFF	.....	*Examinateur* .....

A MA FAMILLE

REMERCIEMENTS

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur R. PERRON, Sous-Directeur d'Institut de Recherche au C.N.R.S., qui m'a accueilli dans son équipe et m'a initié à cette recherche passionnante qu'est la physico-chimie des lipides. Toujours disponible, il m'a guidé pendant toute ma thèse, et ses précieux conseils, ses suggestions et ses critiques ont ponctué mon travail, me permettant de le mener à bien.

Je remercie Madame M. DUPEYRAT, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, qui a bien voulu diriger cette thèse à la suite de Monsieur le Professeur DERVICHIAN, m'a aidé par ses remarques et ses encouragements, et me fait maintenant l'honneur de la présider.

Que Monsieur le Professeur H. CHAVERON, de l'Université de Compiègne, reçoive ici le témoignage de ma reconnaissance pour m'avoir appris la rigueur de l'analyse chimique, et aussi pour ses remarques fructueuses lors de la discussion de ce travail.

Que Monsieur le Professeur C. GARY-BOBO également de l'Université Pierre et Marie Curie, trouve ici l'expression de mes remerciements pour l'intérêt qu'il a porté à mes recherches.

Que Monsieur le Professeur P. BOTHOREL, de l'Université de Bordeaux, trouve ici mes remerciements pour les suggestions et les critiques qu'il a apportées à ce travail.

Que Monsieur J.P. WOLFF, qui m'a initié à l'étude des corps gras, en soit maintenant remercié.

Le présent travail a été effectué dans le Groupe de Recherche n° 35 du C.N.R.S. à Thiais, "Organisation Moléculaire et Macromoléculaire", dirigé par Monsieur A.J. BERTEAUD. Je tiens à lui exprimer tous mes remerciements pour les encouragements qu'il a su me prodiguer.

Je remercie également Monsieur A. MATHIEU qui m'a souvent aidé dans la réalisation technique de ce travail, Madame J. PETIT, qui m'a conseillé avec beaucoup de gentillesse, particulièrement dans le début de mes recherches, et Madame C. GRABIELLE-MADELMONT pour les fructueuses discusions que nous avons eues.

Enfin, je veux exprimer toute ma reconnaissance à tous mes collègues du Groupe 35, du laboratoire de Biophysicochimie et Technologie Alimentaires, et de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie pour le soutien amical qu'ils m'ont apporté. Tous mes remerciements à Mesdames S. BERTAUD et J. MAHE, pour la présentation de ce travail et aux divers techniciens : mécaniciens, dessinatrice, imprimeurs, photographe ayant aidé à sa réalisation.

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1

ETAT ACTUEL DES CONNAISSANCES. 2

1- Polymorphisme des triglycérides. 2
2- Caractéristiques principales et obtention des formes cristallines. 3
3- Structures cristallines. 8
4- Etudes thermiques. 9
5- Etude des mélanges. 9

PARTIE EXPERIMENTALE. 12

1- Origine des produits. 12
A) Préparation des triglycérides. 12
B) Contrôle des triglycérides 16
2- Méthodes d'étude. 17
A) Méthodes thermoanalytiques. 17
B) Diffraction des rayons X. 22

PREMIÈRE PARTIE - ETUDE DU POLYMORPHISME DES TRIGLYCÉRIDES SATURÉS PAIRS PURS. 24

CHAPITRE I - MESURE DES ENTHALPIES ET ENTROPIES DE FUSION DES FORMES CRISTALLINES INSTABLES DES TRIGLYCERIDES SATURES PAIRS HOMOGENES. 25

Introduction. 26
Matériel et méthodes. 29
Résultats. 33
Discussion. 37
Conclusion. 41

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547306_0037

CHAPITRE II - TRANSITIONS DE PHASE ET POLYMORPHISME DES TRIGLYCERIDES SATURES PAIRS HOMOGENES. 44

Introduction. 45
Matériels et méthodes. 45
Résultats 46
A) Transitions consécutives à la fusion de α
Comparaison liquide surfondu-liquide α 49
B) Transitions consécutives à la fusion de β' 53
Discussion. 59
Conclusion. 64

CHAPITRE III - STRUCTURES DES VARIETES STABLES β DES TRIGLYCERIDES SATURES PAIRS. 69

Principe du calcul. 71
Etablissement du fichier COORDS. 72
Programme de calcul des intensités des raies OOL. 73

DEUXIÈME PARTIE - ETUDE DE MÉLANGES DE TRIGLYCÉRIDES. 81

CHAPITRE I - ETUDE DE MELANGES BINAIRES DE TRIGLYCERIDES DERIVES DES ACIDES PALMITIQUE ET STEARIQUE. 82

Introduction. 83
Partie expérimentale. 84
Résultats. 88
Conclusion. 105

CHAPITRE II - MELANGES COMPLEXES DE TRIGLYCERIDES. 109

Choix des mélanges. 109
Diagramme binaire des triglycérides SSS-PPP interestérifiés. 109
Structure de la forme β intermédiaire. 118

CONCLUSION. 122

BIBLIOGRAPHIE. 126

ANNEXES. 130

INTRODUCTION

Les triglycérides, triesters des acides gras et du glycérol, sont les constituants majeurs des huiles et graisses naturelles. Ils sont présents dans tous les organismes vivants des règnes végétal et animal, dont ils constituent les réserves énergétiques à usage différé. Ce stockage n'est pas constitué de corps purs, aux propriétés physiques trop bien définies, incompatibles avec les propriétés des tissus vivants, mais de mélanges complexes dont la composition, et en particulier le degré d'insaturation varient à l'infini avec les espèces et l'environnement que doivent affronter ces organismes.

La complexité de ces mélanges vient en particulier des très nombreuses possibilités de combinaison des acides gras et du glycérol. Si on compte tous les isomères, le nombre des possibilités d'arrangement de n acides sur une molécule de glycérol est n^3. En fait, la nature s'arrange pour réduire le nombre des combinaisons présentes, mais celui-ci reste néanmoins très élevé.

A cette complexité des mélanges s'ajoute celle due au polymorphisme des triglycérides, chacun d'eux présentant plusieurs variétés cristallines aux températures de fusion et de transition différentes. Actuellement, il est impossible de prévoir les propriétés physiques, et le comportement thermique en particulier, de tels mélanges. Néanmoins, on peut penser qu'en accumulant des données sur des modèles de plus en plus compliqués on puisse arriver un jour à cette prévision.

A cet égard, l'étude du polymorphisme et des transitions de phases des triglycérides saturés pairs, les impairs étant peu représentés dans la nature, paraît être une première étape essentielle à la compréhension du comportement des mélanges complexes.

ETAT ACTUEL DES CONNAISSANCES

L'observation de plusieurs "points" de fusion pour la tristéarine remonte au siècle dernier [1]. Ils furent attribués alors à une sorte d'isomérisation. Leur nombre, 3 pour DUFFY [2], 2 pour BERTHELOT [3] , fut très rapidement un sujet de désaccord.

L'attribution de ce phénomène à un polymorphisme des triglycérides, et donc à l'existence de plusieurs variétés cristallines, ne fut établie que beaucoup plus tard par MALKIN [4] à l'aide de la diffraction des rayons X. Il observa quatre variétés, dont une vitreuse, qu'il classa par températures de fusion croissantes. LUTTON [5] observant seulement trois formes cristallines, contesta l'existence de la forme vitreuse. L'utilisation par ces deux auteurs de lettres grecques identiques pour désigner des variétés différentes ajouta encore à la confusion. Ce fut le début de vives controverses entre ces deux auteurs [6,7] quant au nombre de variétés cristallines, à leur association avec les diagrammes de diffraction X et leurs températures de transition. Ce nouveau désaccord au sujet du nombre des variétés cristallines s'étendra aux triglycérides mixtes [8,9] et à d'autres glycérides. De nombreuses études, souvent effectuées sur des composés impurs, seront publiées à cette période sur ce sujet sans parvenir à l'éclaicir. Depuis, l'amélioration des techniques d'étude et d'analyse a permis de confirmer les travaux de LUTTON. Ces techniques et les principaux résultats qu'elles nous ont permis d'obtenir sont résumés dans ce chapitre.

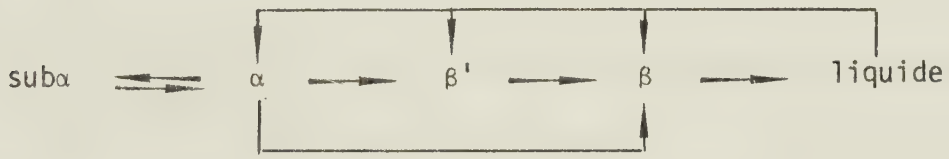
Les aspects essentiels du polymorphisme des glycérides ont été rassemblés successivement par BAILEY [10], CHAPMAN [11,12] et LUTTON [13]. Le classement proposé par LARSSON [14,15], basé sur des données cristallographiques et largement utilisé, sera adopté dans cette étude.

1- Polymorphisme des triglycérides

Aujourd'hui, on admet généralement que les triglycérides saturés purs cristallisent selon 3 variétés polymorphiques principales, nommées α, β' et β, correspondant à des arrangements de chaînes différents. Dans le solide, aux défauts de structure près, les chaînes sont parallèles en zig-zag plans et donc en conformation "all trans". Les deux premières variétés sont généralement instables et se transforment dans certaines conditions en forme stable β. Ces composés étant monotropiques, leurs transformations sont irréversibles.

A cet égard, rappelons qi'il existe deux types de polymorphisme qui diffèrent par la position relative, sur un diagramme Energie libre/Température absolue, des transitions et des fusions par rapport à la courbe décrivant l'énergie libre du liquide (Fig. 1). Si le point de transition entre les deux formes cristallines se situe à une température inférieure à la température de fusion de la forme cristalline la plus stable, il y a énantiotropie et réversibilité. Par contre,s'il se situe à une température supérieure, le corps est monotropique et la transition irréversible |[16]|.

Pour un triglycéride, les transformations possibles sont dans le cas général, celles qui sont désignées par les flèches, dans le schéma suivant :



Les transitions correspondant aux températures T_1, T_2, T_3 sont dans la classification d'EHRENFEST du premier ordre |[16]|, alors que la transition $\alpha \rightleftarrows$ sub α serait réversible et du second ordre.

Toutefois, on connait des triglycérides qui offrent une forme β´ plus stable que β, tel le dipalmito 1-3 stéaride |[17]|. Dans ce cas, la forme β´ fond à une température légèrement supérieure à celle à laquelle fond β. L'inverse est présenté par la grande instabilité de β´ chez le distéaro 1-3 palmitide |[18]|. A noter que ces formes β´ ou β instables n'ont pu être obtenues thermiquement , mais seulement par cristallisation dans l'hexane avec nucléation par l'acide succinique.

2- Caractéristiques principales et obtention des formes cristallines des triglycérides

Les composés à longues chaînes hydrocarbonées donnent généralement à l'état solide, par diffraction de rayons X, deux séries de raies correspondant aux arrangements transversaux (petites distances) et longitudinaux (grandes distances) de ces chaînes. La description et le classement des formes cristallines de ces composés sont basés sur l'analyse et la comparaison de ces petites et grandes distances.

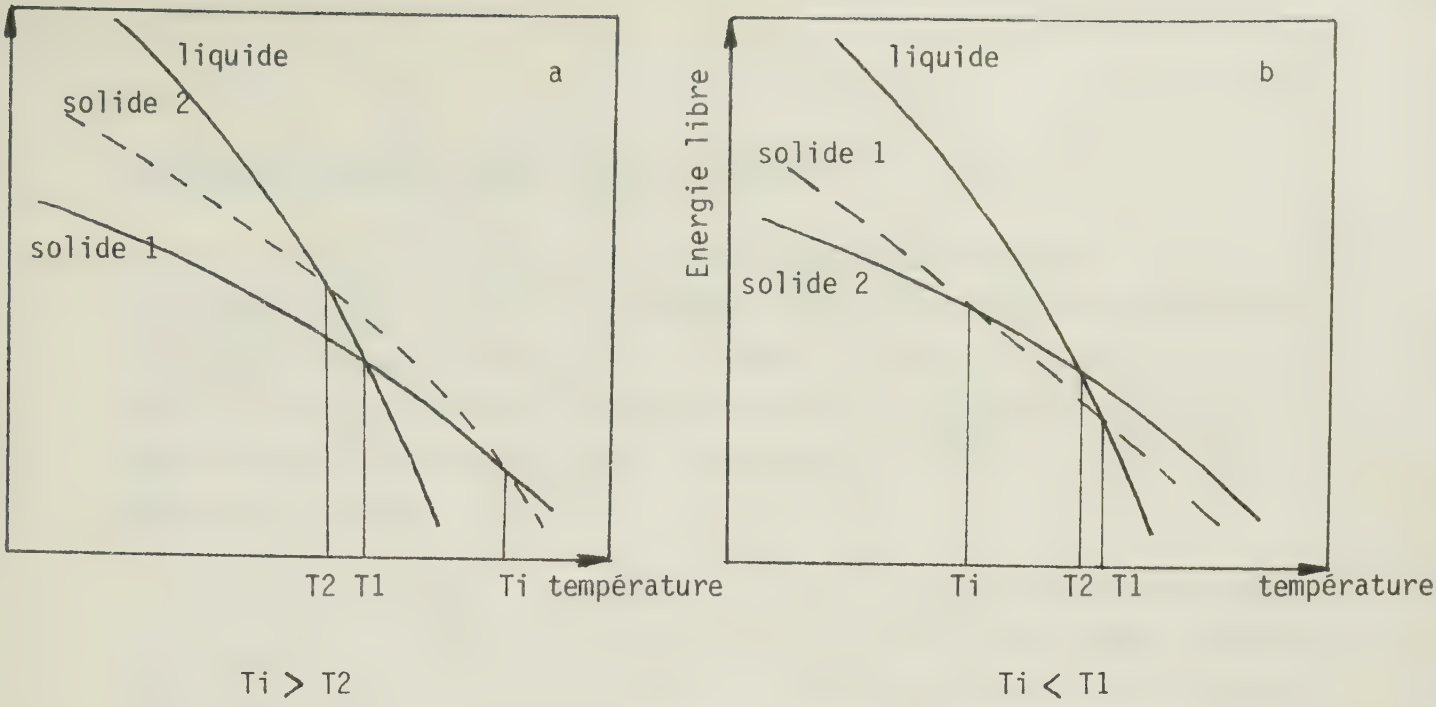


Figure 1 : Diagrammes énergie libre-température de composés énantiotropiques (b) et monotropiques (a) .

		PPP *	SPP	PSP	PSS	SPS	SSS
Températures de fusion	α	44,7	47,4	46,5	50,6	51,8	54,9
	β'	56,6	57,7-61,7	68,6	61,1-65,0	69,0	64
	β	66,4	62,7	65,5	65,2	68,5	73,1
Grandes distances	α	46,8	47,6	46,65	48,5	49,2	50,6
	β'	42,3	43,8	42,75	45,1	44,3	46,8
	β	40,9	42,1	41,4	44,7	43,1	45,15
Petites distances	α	4,14	4,14	4,13	4,14	4,14	4,14
	β'	4,18	4,30	4,34-4,57	4,37	4,37	4,18
		3,78	4,15	4,18-4,23	4,23	4,23	3,78
			3,83	3,99-4,07	4,07	4,10	
				3,75-3,81	3,81	3,95	
						3,75	
	β	5,24	5,33	5,33	5,34	5,34	5,24
						5,20	
		4,61	4,61	4,59	4,61	4,57	4,61
		3,84	3,85	3,96	3,87	3,81	3,84
		3,68	3,67	3,82	3,67	3,72	3,68
				3,73			

Tableau I

Petites et grandes distances et températures de fusion des différentes variétés polymorphiques des triglycérides dérivés des acides palmitique et stéarique d'après LUTTON [9]

[17] [16]

nota : les abréviations suivantes seront utilisées pour désigner les chaines

a) Petites distances. Sous-cellule cristalline.

Pour décrire les diverses possibilités d'arrangement des chaînes hydrocarbonées et déterminer l'origine des raies correspondant aux petites distances, MULLER |[19]| et VAND |[20]| ont défini, en plus de la maille principale du réseau cristallin, une maille élémentaire nommée "sous-cellule" et correspondant à la plus petite unité de répétition du milieu paraffinique.

La Figure.2 montre les principales sous-cellules rencontrées pour ces composés |[21]|. Celles-ci peuvent être orthorhombiques (notées O ou O'), monocliniques (M), ou tricliniques (T). Dans ces sous-cellules, les plans des chaînes sont soit perpendiculaires et notés ⊥, soit parallèles // entre eux.

De plus, il existe un arrangement hexagonal centré (H) des chaînes, où la position des groupes méthylène n'est définie que statistiquement.

Les principales sous-cellules rencontrées pour les triglycérides sont O⊥ et T // pour les saturés, et O'// pour les insaturés.

b) Grandes distances.

Elles correspondent aux distances séparant dans l'édifice cristallin, les plans des groupes méthyle terminaux (Fig. 3). Elles varient selon le nombre de carbone des chaînes et le mode d'assemblage longitudinal des molécules. En outre, elles dépendent également de l'angle d'inclinaison des chaînes sur leur plan de base.

Les triglycérides peuvent s'assembler selon des motifs dits à 2, 3 ou 4 longueurs de chaîne (2L, 3L, 4L) voir Fig. 3.

S'il s'agit de triglycérides homogènes ou de triglycérides mixtes saturés possédant des chaînes dont les longueurs ne diffèrent pas de plus de 2C, l'arrangement adopté correspond au type 2L. Si l'écart est plus grand ou si l'une des chaînes est insaturée, c'est plutôt le type 3L qui est rencontré. La disposition 4L se manifeste chez des triglycérides complexes ou en forme β' . Ainsi les arrangements à attendre, pour tous les triglycérides saturés considérés dans cette étude, seront de type 2L pour les trois variétés cristallines.

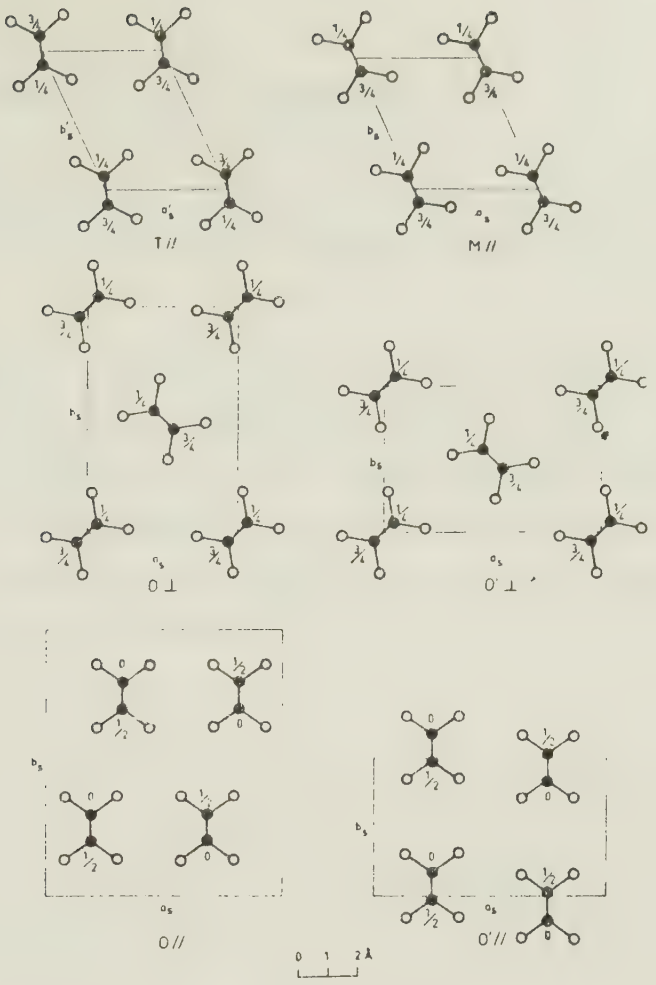


Figure 2 : Principales sous-cellules adoptées par les chaines hydrocarbonées cristallisées, selon |[21]|

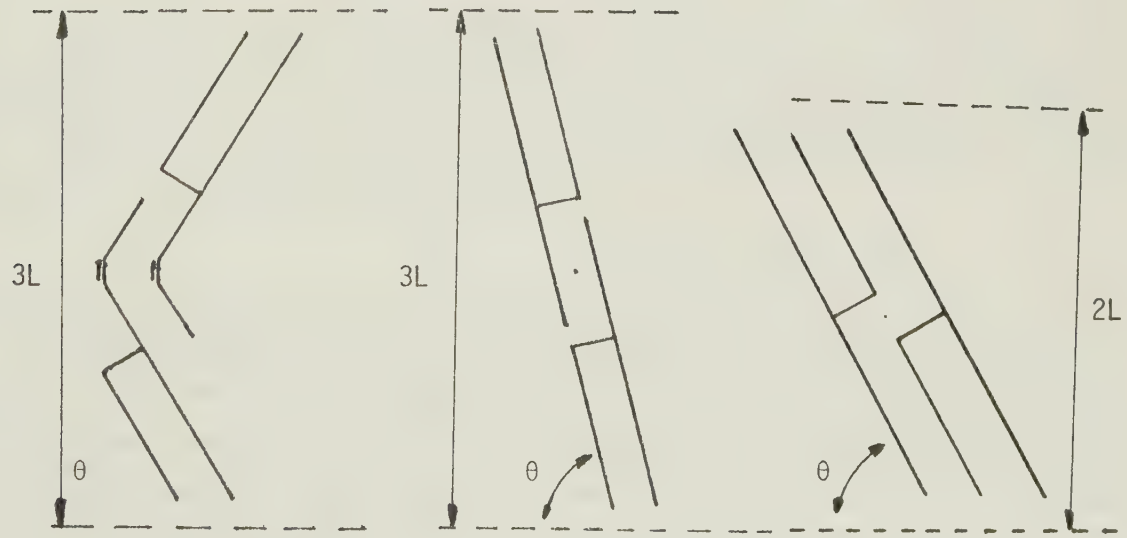


Figure 3 : Principaux arrangements 2L et 3L proposés pour les triglycérides saturés et monoinsaturés - θ angle d'inclinaison des chaines par rapport aux plans des strates

c) Formes cristallines des triglycérides

Le tableau I résume, à titre d'exemple, les principales caractéristiques des triglycérides dérivés des acides palmitique et stéarique.

Forme α.

Cette forme, la moins stable, s'obtient par refroidissement rapide du liquide. Les chaînes, en arrangement hexagonal centré, sont généralement verticales par rapport au plan des groupes méthyle terminaux et parallèles entre elles. Il est probable qu'elles oscillent autour de leur axe longitudinal (état "rotator"). La maille a une symétrie hexagonale statistique. C'est la forme la moins dense.

Forme β´.

La forme β´ est plus stable qu'α et est réalisée en procédant d'abord au refroidissement du liquide jusqu'à la température de fusion d'α, puis en maintenant l'échantillon à cette température jusqu'à cristallisation complète. Elle peut aussi être obtenue dans certains cas par fusion de α, suivie d'une recristallisation. La maille est orthorhombique |[14]|, à sous-cellule O⊥. Les chaînes sont inclinées sur leur plan de base.

Forme β.

La forme β est généralement la plus stable. Elle s'obtient soit par fusion de α ou de β´ et recristallisation subséquente, soit par cristallisation du liquide aux environs de la température de fusion de β´ (tempérage), soit encore par cristallisation dans un solvant. La maille est triclinique, à sous-cellule T//. Les chaînes sont encore plus inclinées sur leur plan de base,que ne le sont celles des formes β´.

Forme sub α.

Le refroidissement de α vers -50°C donne une variété cristalline voisine de α, notée sub α. Dans cette variété, les chaînes, partant de l'arrangement hexagonal centré, adoptent après quelques minutes un arrangement plus compact , de type O'⊥, comme dans la forme β´, mais en restant perpendiculaires à leur plan de base, comme dans α. Cette transition réversible: α ⇆ sub α, semble être une transition du second ordre |[12]|, |[14]|.

Forme intermédiaire.

Une variété supplémentaire, β´ également, n'a pas été considérée jusqu'ici parce qu'elle n'apparait que pour des triglycérides impurs ou des

mélanges. Cette variété nommée phase intermédiaire par HOERR [22-23] serait O// selon LARSSON [15]. Comme sa température de fusion est comprise entre celles de β´ et β, il s'agit probablement de la quatrième variété observée par MALKIN.

Si la majorité des auteurs s'accorde aujourd'hui pour considérer que les triglycérides saturés homogènes purs présentent en général 3 variétés cristallines : α, β´et β, il faut signaler que fréquemment des auteurs n'observent pas la forme β´ [24], [25]. Par contre, HAGEMANN [26] en a observée 2.

3- Structures cristallines des triglycérides.

Les structures cristallines complètes des triglycérides n'ont pu être déterminées par diffraction des rayons X que pour les formes β de CCC [27] et de LLL [28]. L'obtention de monocristaux utilisables, de variété β, des homologues supérieurs semble difficile[13] C'est pourquoi les efforts ont porté sur l'interprétation des diagrammes de poudre [29], les connaissances acquises sur les monocristaux de triglycérides à chaîne courte permettant de les interpréter.

Une hypothèse d'arrangement des groupes méthyle terminaux en strates, formulée par LUTTON [30] a permis récemment, respectivement à FREDE [31] et DE JONG [32], de proposer des structures théoriques pour la forme β des triglycérides homogènes et mixtes. Ces structures ne sont pas énergétiquement équivalentes, et on ne devrait observer que la plus stable. PRECHT aurait néanmoins décelé sur des clichés de diffraction de rayons X [31] et électronique [33] la présence de plusieurs formes β, pour PPP en particulier.

La structure de la forme β´ des triglycérides, généralement instable, est mal connue. Les deux tentatives d'obtention de monocristaux faites à partir de triglycérides mixtes, dont c'est normalement la forme stable, ont donné : dans un cas une forme inattendue β [34], et dans l'autre,des cristaux inutilisables [14]. Des hypothèses de structures ont cependant été formulées par LARSSON [35] et HAGEMANN [26].

La structure des liquides qui avait été examinée par diffraction des rayons X par TRILLAT [36] et plus récemment par LARSSON [37] a été étudiée par R.M.N. du ^{13}C par CALLAGHAN [38-41]. Tous ces auteurs constatent une relative organisation du liquide.

Les formes α et sub α qui sont totalement instables sont de ce fait très mal connues. Les déterminations de constantes diélectriques de CROWE |[42]| indiquent cependant que les chaînes possèdent dans cette structure assez lâche une certaine liberté d'orientation.

4- Etudes thermiques.

LUTTON a déterminé par Analyse Thermique Différentielle (A.T.D.)|[43]| les températures de fusion et de transition, et par diffraction des rayons X les grandes distances des triglycérides homogènes saturés pairs et impairs, et relié ces valeurs au nombre d'atomes de carbone des chaînes. Il semble que dans les deux cas, pour les formes β', et contrairement aux conclusions de LARSSON |[21]|, les valeurs obtenues pour chacun des termes pairs et impairs de chaque série alternent. La même étude a été effectuée par ZACHARIS pour les températures de fusion de plusieurs séries de composés à longues chaînes |[44]|, et par TIMMS |[45]| et PERRON |[46]|pour les enthalpies de fusion des triglycérides.

Les transitions entre les différentes variétés ont été étudiées par R.M.N. |[47]| et microscopie |[48]|. STAHL et al. ont comparé le comportement thermique des mélanges racémiques de triglycérides mixtes à celui des isomères optiques purs |[49]|. Les récentes analyses de spectres I.R. |[50,51]| et RAMAN |[52]| ne semblent pas apporter plus de renseignements que les travaux de CHAPMAN |[12]| sur ces variétés polymorphiques.

Au cours de la dernière décennie, des travaux similaires ont été effectués sur : les hydrocarbures |[53,54]|, les alcools |[55]|, les monoglycérides |[56]|, les diglycérides |[57,58]|. Il faut noter également l'étude du polymorphisme des esters des acides gras et du cyclopentane 1,2,3 triol, dont certains seraient isostructuraux des mêmes esters du glycérol |[59,60]|.

5- Etude des mélanges.

A notre connaissance, aujourd'hui, une quarantaine de mélanges binaires et quelques ternaires de triglycérides ont été publiés. La plupart des diagrammes sont anciens et incomplets, seules des courbes approximatives de liquidus et de solidus sont données.Ils ont été recensés par ROSSELL |[61]| et

PERRON [24]. Ce dernier [62] et De BRUIJNE [63] ont réétudié les mélanges binaires des triglycérides dérivés des acides palmitique et stéarique déjà ébauchés par LUTTON [64]. PRECHT et al. [66-68] ont étudié récemment le comportement des mélanges du binaire LLL-MMM.

Depuis les premières observations, il y a plus de 130 ans, le polymorphisme des triglycérides est devenu un sujet trop vaste pour qu'il soit possible d'aborder dans un travail comme celui qui va suivre tous les problèmes qu'il pose. Aussi nous sommes-nous limités à l'examen des aspects qui nous ont paru les plus intéressants parmi ceux qui étaient à notre portée,compte-tenu du matériel dont nous disposions alors.

Dans la première partie, nous avons décidé d'étudier le polymorphisme des triglycérides saturés pairs purs, en nous attachant tout particulièrement à l'obtention et au contrôle de la pureté des produits.

Les quelques mesures connues d'énergie de transition ou de fusion des variétés instables étant indirectes, anciennes et donc probablement effectuées sur des produits dont la pureté est sujette à caution, il nous a semblé intéressant de déterminer ces valeurs avec les moyens modernes de la microcalorimétrie. Ceci constitue le premier chapitre.

Nous avons été amenés à examiner, dans le deuxième chapitre, le comportement particulier du liquide issu de la fusion de la forme α, puis à le comparer à celui des autres liquides. Toujours dans ce chapitre, nous relatons comment nous avons constaté et vérifié, pour un certain nombre de triglycérides et dans certaines conditions, l'existence de plusieurs variétés polymorphiques β'.

En prélude à la deuxième partie, nous nous sommes penchés, avec les moyens limités dont nous disposions, sur les structures des variétés stables β, pour tenter de vérifier en particulier l'isostructuralité des triglycérides homogènes pairs saturés.

Malgré la complexité rencontrée dans l'étude des corps purs, nous avons cependant abordé, dans la deuxième partie, le délicat problème de la détermination des diagrammes de phase. Nous nous sommes arrêtés dans le premier chapitre, à l'examen des diagrammes binaires des formes stables de trois triglycérides saturés pairs : un triglycéride homogène SSS et deux isomères de

position PSP et SPP, respectivement symétrique et dissymétrique. De plus, nous avons examiné le problème de la connection de ces diagrammes à celui des variétés instables.

Nous avons terminé par l'examen, dans le deuxième chapitre, d'un mélange de triglycérides saturés interestérifiés et d'un cas particulier : le diagramme de phase ternaire des triglycérides insaturés : POP, POS, SOS. Ces derniers sont les triglycérides principaux d'une graisse naturelle très simple sur le plan de la structure glycéridique : le beurre de cacao.

Nota : Certains chapitres ayant déjà fait l'objet de publications sont reproduits tels qu'ils ont été publiés. En conséquence, la bibliographie de ces chapitres figure à la fin de chacun d'eux et non pas dans la bibliographie génèrale. Les figures et tableaux font toujours référence, sauf mention particuliére, à ceux du chapitre.

PARTIE EXPERIMENTALE

I- ORIGINE DES PRODUITS.

Les produits utilisés dans cette étude ont les origines suivantes :

Les triglycérides homogènes saturés LLL et AAA ont été fournis purs à 99% par Larodan Lipids (Stockholm), BBB par Applied Science Lab. (Penn). CCC, MMM, PPP, SPS et PSS avaient été synthétisés au laboratoire pour des études précédentes selon des méthodes déjà décrites |[24]|. POP, POS et SOS ont été aimablement fournis par le Dr PADLEY (Unilever Eng) que nous remercions. Tous ces produits ont été contrôlés par chromatographie sur couche mince |[69]| et chromatographie directe à haute température |[70]|, et éventuellement recristallisés dans l'acétone. Les trois triglycérides SSS SPP et PSP dont l'étude des diagrammes binaires nécessitait des quantités importantes de produits, ont dû être préparés pour la circonstance.

A- Préparation des triglycérides.

Il faut distinguer trois types de préparations selon les produits à obtenir :

1) synthèse des triglycérides homogènes
2) synthèse des triglycérides mixtes symétriques
3) synthèse des triglycérides mixtes non symétriques.

Ces trois préparations ont en commun celle des produits de départ qui sont :

- le glycérol : il doit être parfaitement sec et a donc été bidistillé à 170°C sous vide.
- les acides palmitique et stéarique (DUBOIS-Indre) : ils ont été recristallisés dans l'acétone. Leur pureté (99,9%) a été contrôlée par chromatographie en phase gazeuse de leurs esters méthyliques.
- les chlorures d'acide ont été préparés à partir de ces acides très purs en faisant réagir goutte à goutte le trichlorure de phosphore en excès à une température de 60°C, la réaction étant poursuivie 3 heures après la fin de l'addition :

$$3\ R\text{-}COOH + PCl_3 \rightleftharpoons 3\ R\text{-}OCl + H_3PO_3$$

Après séparation par décantation des produits secondaires de la réaction, l'excès de trichlorure a été éliminé sous pression réduite. Les chlorures d'acides ont été aussitôt distillés par distillation moléculaire (Appareil ASCO-50) dans les conditions suivantes :

- température de la paroi chaude : 110°C
- température de la paroi froide : 35°C
- pression 0,010 mm de mercure.

Ces chlorures sont conservés sous atmosphère sèche de P2O5.

1) SYNTHESE DE SSS.

La synthèse de SSS, que nous avions mise en oeuvre initialement, consiste à faire réagir les acides gras sur le glycérol anhydre dans le chloroforme en présence d'acide p-toluene sulfonique [24]. Cette réaction donne des fractions importantes de produit n'ayant pas complètement réagi. Nous lui avons préféré la méthode dont le mode opératoire est décrit ci-dessous, qui consiste à faire agir sur le glycérol anhydre le chlorure d'octadécanoyle dans le milieu pyridine-chloroforme.

a) Estérification.

Dans un ballon rodé de 500 ml à trois tubulures, muni d'un dispositif d'agitation à rodage et d'un réfrigérant ascendant, nous avons introduit successivement : 0,05 mole de glycérol anhydre (4,6g) 0,2 mole de pyridine (16g) et 200 ml de chloroforme. A ces produits ont été ajoutés sous agitation, goutte à goutte, à l'aide d'une ampoule à robinet, 0,2 mole de chlorure d'octadécanoyle (50,6g) dissoute dans 100ml de chloroforme anhydre et fraichement distillé. L'ampoule et le réfrigérant étaient protégés de l'humidité atmosphérique par des gardes de pentoxyde de phosphore. Pendant l'addition, le ballon a été maintenu à température ambiante. Le contenu a été ensuite porté à l'ébullition à reflux pendant 4 heures.

Après refroidissement, la masse réactionnelle a été dissoute dans 1,5l d'éther diéthylique. La solution éthérée a alors été lavée successivement avec de l'eau, une solution 0,5 N d'acide sulfurique et une solution à 5% de carbonate de potassium, puis séchée sur sulfate de sodium anhydre.

L'éther a été éliminé à l'évaporateur rotatif. La recristallisation dans l'acétone à température ambiante a donné environ 40g de tristéarine

brute. La chromatographie sur couche mince [69] qui a été utilisée pour tous les contrôles pendant les synthèses, a montré que ce produit contenait encore des diglycérides et des traces de mono glycérides.

b) *Purification*.

La plus grande partie des mono et diglycérides a été éliminée par lavage à l'éthanol. La dissolution (à chaud, étuve à 90°C) des triglycérides dans la quantité minimale d'éthanol, donne deux phases. Les produits les plus polaires se concentrent dans la phase supérieure éthanolique. La décantation à chaud de la phase inférieure a permis d'obtenir les triglycérides presque purs.

Les traces de diglycérides ont été éliminées par chromatographie sur colonne de gel de silice (MERCK, ø=0,2-0,5 mm). Les triglycérides étant peu solubles dans l'hexane à froid, nous avons effectué cette chromatographie sous pression (0,3 bar) à chaud à 40°C (colonne à double paroi GLENCO, longueur 60 cm, diamètre intérieur 26mm). La colonne a été remplie sur 50 cm par la silice maintenue en suspension dans l'hexane par une forte agitation de l'ensemble de la colonne. Ce traitement permet, quand la colonne est ramenée en position verticale , d'éliminer les bulles d'air qui, emprisonnées, diminuent la qualité de la séparation, en créant des chemins préférentiels pour l'éluant. La silice a été hydratée à 5% par un mélange eau-méthanol. La colonne a été thermostabilisée à 40°C par circulation d'eau dans la double paroi. Dans ces conditions, il a été possible de séparer jusqu'à 20g de SSS. La séparation n'est pas limitée par la solubilité dans l'hexane qui est seulement fonction de la température, mais par la teneur en diglycérides. Nous avons évalué par rapport à la quantité de silice utilisée, que pour conserver une bonne séparation, il ne fallait pas dépasser 0,5g de diglycérides adsorbés. L'élution à l'hexane seul a donné un rendement d'environ 95%. Le reste, élué par le mélange hexane-oxyde d'éthyle (90-10) a été systématiquement éliminé car il pouvait contenir, suivant les séparations, des traces de diglycérides.

Le rendement global de ces synthèses a été d'environ 60% par rapport au poids de chlorure d'acide de départ.

Nota : Cette séparation a été améliorée depuis par utilisation du benzène en remplacement de l'hexane à froid.

2) *SYNTHESE DE PSP.*

Cette préparation a été effectuée en deux étapes : la préparation du diglycéride symétrique et sa réaction avec le chlorure d'octadécanoyle.

a) Préparation du diglycéride.

Le diglycéride di 1-3 palmitide a été synthétisé par la méthode de HARTMANN |[71]| dans laquelle on fait réagir à froid sur le glycérol anhydre le chlorure d'hexadécanoyle en milieu chloroforme-diméthylformamide.

Le produit brut renfermait un pourcentage important de produits secondaires mono, di, triglycérides. Les mono et triglycérides ont été éliminés par cristallisation dans l'éthanol et l'hexane. Les diglycérides asymétriques ont été plus difficiles à éliminer. Nous n'y sommes parvenus qu'au prix de multiples cristallisations dans l'hexane, nécessitant beaucoup de temps pour un rendement médiocre.

b) Préparation du triglycéride.

La réaction a été effectuée selon la méthode de CRAIG |[72]|. Le produit brut a été purifié selon PERRON |[24]|, puis par chromatographie sur colonne de silice, comme décrit précédemment.

3) *SYNTHESE DE SPP.*

Elle a aussi été effectuée en deux étapes : la préparation du 1-monostéaride selon HARTMANN |[73]| et sa réaction avec le chlorure d'hexadécanoyle. Cette dernière réaction a été conduite à 0°C dans le mélange pyridine-chloroforme, comme pour le diglycéride symétrique en faisant réagir un excès (+ 5%) de chlorure d'hexadécanoyle. Les purifications ont été effectuées comme pour PSP.

Depuis que ces synthèses ont été menées à bien, deux nouvelles méthodes ont été publiées |[74,75]| dans lesquelles les auteurs ont cherché à améliorer la spécificité des réactions.

B- Contrôle des triglycérides.

a) Analyse.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse des esters méthyliques ne permettant pas de détecter de possibles interestérifications dans le cas de triglycérides mixtes, nous avons procédé à l'analyse directe des triglycérides. Nous nous sommes inspirés des travaux de LITCHFIELD |[70]|, LEFORT |[76]| et KARLES KIND |[77]| pour déterminer les conditions de chromatographie suivantes :

Quantité d'échantillon injectée : 50 µg dans l'hexane
Gaz vecteur : Hélium 60 ml/mn
Four : Programmation de température 300 à 350°C à 3°C/mn
Détecteur : 380°C
Injecteur : 360°C
Colonne inox 1/8 de 0,8m de longueur, remplie de Gas Chrom Q100-120 imprégné à 3% d'OV1.

Les impuretés des triglycérides mixtes sont constituées par le remplacement d'un acide gras par un autre. Ainsi par exemple, les impuretés de PSP sont des traces de PPP (C_{48}) et de PSS (C_{52}). Celles-ci ont été déterminées ; elles sont inférieures à 0,1% chacune. On suppose que la teneur en isomère de position, dans ce cas SPP, est du même ordre de grandeur. Nous avons obtenu, pour les triglycérides suivants : SPP, POP, POS et SOS des valeurs similaires. Compte-tenu des limites de détection par chromatographie couche mince et de ces valeurs, nous estimons que les produits que nous avons utilisés sont purs au moins à 99%.

Cette analyse ne nous ayant pas donné entière satisfaction, un massif que nous avons attribué à une décomposition partielle à haute température des triglycérides persistant sur chaque enregistrement, nous nous sommes attachés à déterminer son origine de façon à l'éliminer. Ceci nous a amenés à travailler sur colonne capillaire de verre et à utiliser des mélanges de phases stationnaires. L'annexe 1 décrit les conditions d'analyse qui nous ont semblé les meilleures et les résultats que nous avons obtenus avec le témoin : beurre de cacao |[78]|. Rappelons que cette graisse a une composition glycéridique particulièrement simple puisqu'elle contient trois triglycérides majoritaires POP, POS et SOS représentant à eux seuls environ 80% de sa composition |[79]|.

b) *Fusion de zone*.

Pour tenter d'augmenter encore la pureté de certains des triglycérides utilisés, nous avons utilisé la fusion de zone. Compte-tenu des contraintes particulières à notre problème, nous avons réalisé un appareil de fusion de zone semi-micro (Fig. 1a) dérivé de celui décrit par SCHIELDKNECHT |[80]|. En utilisant les données rapportées par ALBON |[81 82]| pour les triglycérides, nous lui avons donné les caractéristiques suivantes :

capacité : 1,2ml
vitesse d'avance du tube : 1 passe par jour, soit 12 microns/min.
nombre de zones fondues : 5
vitesse de rotation du tube sur lui-même : 1 tour/min.

La vitesse d'avance étant fixe, les paramètres de réglage sont les températures des zones. Celles-ci sont définies par celles des blocs métalliques. Ces blocs sont thermorégulés par une circulation de liquide et un dispositif de chauffage électrique. Il a été utilisé pour purifier SSS, PSP et SPP, le contrôle étant fait par analyse thermique.

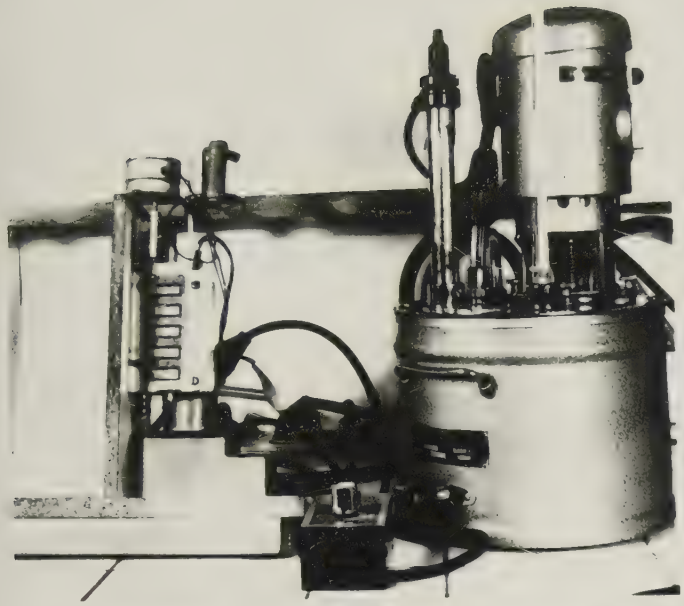
c) *Obtention de monocristaux*.

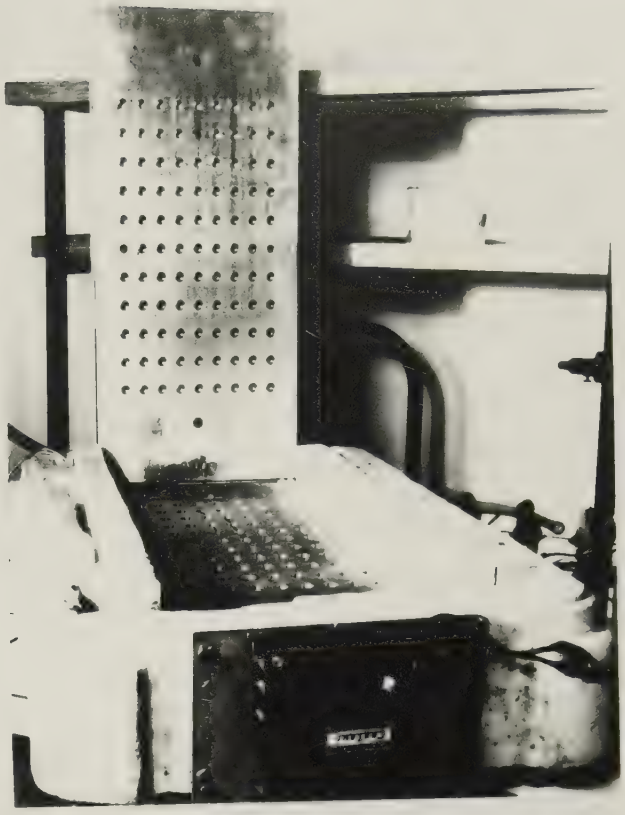
Par ailleurs, nous avons assayé d'obtenir des monocristaux pour PSP, dont la structure nous avait paru particulièrement intéressante à déterminer. En faisant croître ces monocristaux à partir d'une solution, nous avons obtenu de belles aiguilles de plus de 1mm de long. Leur section (quelques microns) étant beaucoup trop faible pour permettre une détermination de structure, nous avons abandonné ce projet.

II- METHODES D'ETUDE.

A- Méthodes thermoanalytiques.

Trois types de méthodes thermoanalytiques ont été utilisés selon les études et en fonction des déterminations envisagées. Ce sont l'Analyse Thermique Différentielle (A.T.D.), l'Analyse Calorimétrique Différentielle, simple et à compensation de puissance.





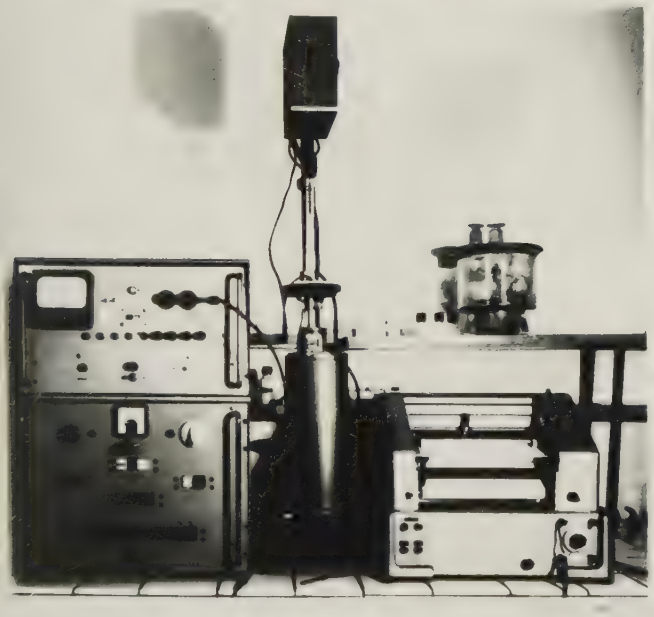
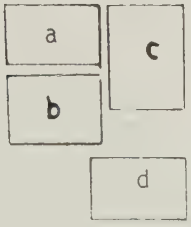
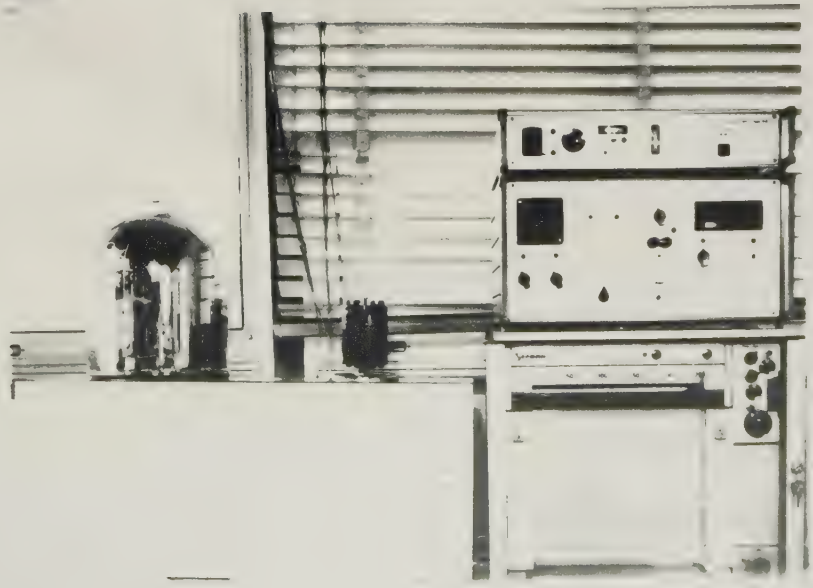


Figure 1 : a-Appareil de fusion de zone
b-Analyse Thermique Differentielle
c-Appareil de conditionnement
d-Analyse Calorimetrique
Differentielle





1) Analyse Thermique Différentielle.

L'établissement des diagrammes de phase suppose l'identification de chacune d'elles et la délimitation de leur domaine d'existence généralement par la mesure de leurs températures de transition. L'A.T.D. permet la détermination de ces dernières, et indirectement celles des phases, après une première identification de celles-ci par rayons X. Elle a été utilisée presque exclusivement dans la deuxième partie de ce travail.

Nous avons commencé avec un appareil d'A.T.D. conçu au laboratoire [83] et commercialisé par JOUAN sous le nom d'ANALYTHERM (type A). Dans cet appareil, la mesure de la température du bloc porte-échantillons était prise comme mesure de la température de l'échantillon et de la référence.

L'ensemble des transitions présentes dans les diagrammes de phase étudiés se trouvant dans un intervalle de quelques degrés, nous nous sommes vite rendu compte que la précision obtenue dans ces conditions était insuffisante [84]. Nous avons donc realise un premier systeme independant de mesure et de marquage des températures. Ce dispositif que nous avons conçu et monté nous-mêmes, a comme principal avantage de faire appel à un capteur et des éléments de référence dérivant peu dans le temps, respectivement sondes de platine et potentiomètres bobinés. Sa description et son schéma électronique sont donnés à l'annexe 2. Il est representé Figure 1b .

Par ailleurs, la durée des conditionnements étant assez longue (3 semaines à un mois) nous avons été amenés à remplacer les porte-échantillons originaux en inox par des porte-échantillons en verre. Ayant confectionné nous-mêmes une centaine de ces porte-échantillons en verre, nous avons pu y effectuer tous les conditionnements et analyses thermiques correspondantes sans transfert supplémentaire.

Le schéma du dispositif que nous avons fait réaliser pour effectuer les conditionnemnents d'un grand nombre d'échantillons en même temps est donné figure 1c . Il est constitué de deux blocs en aluminium parallélépipèdiques, reliés par une charnière, dont les deux extrémités sont maintenues à températures différentes de manière à assurer dans la partie centrale un gradient de température. Cette partie est percée de rangées de trous permettant de loger les porte-échantillons mentionnés ci-dessus.

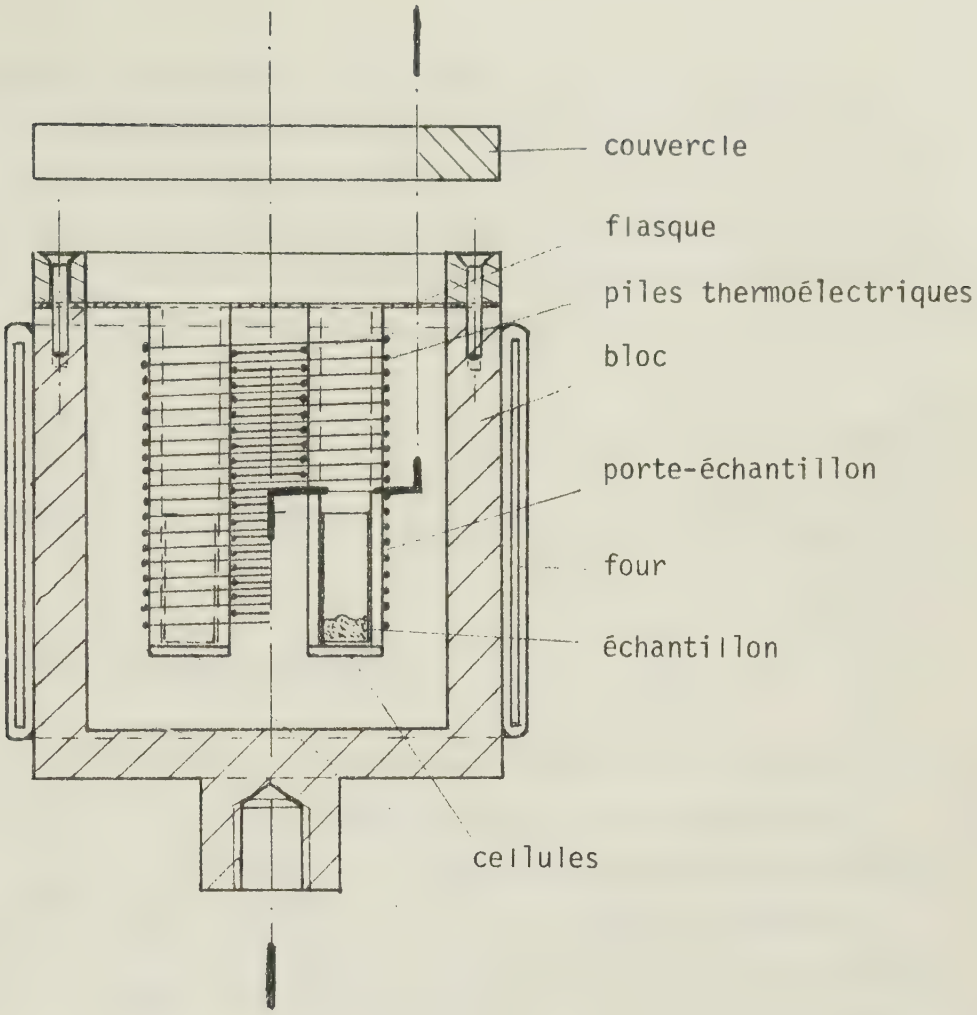


Figure 2 : tête de calorimètre à flux

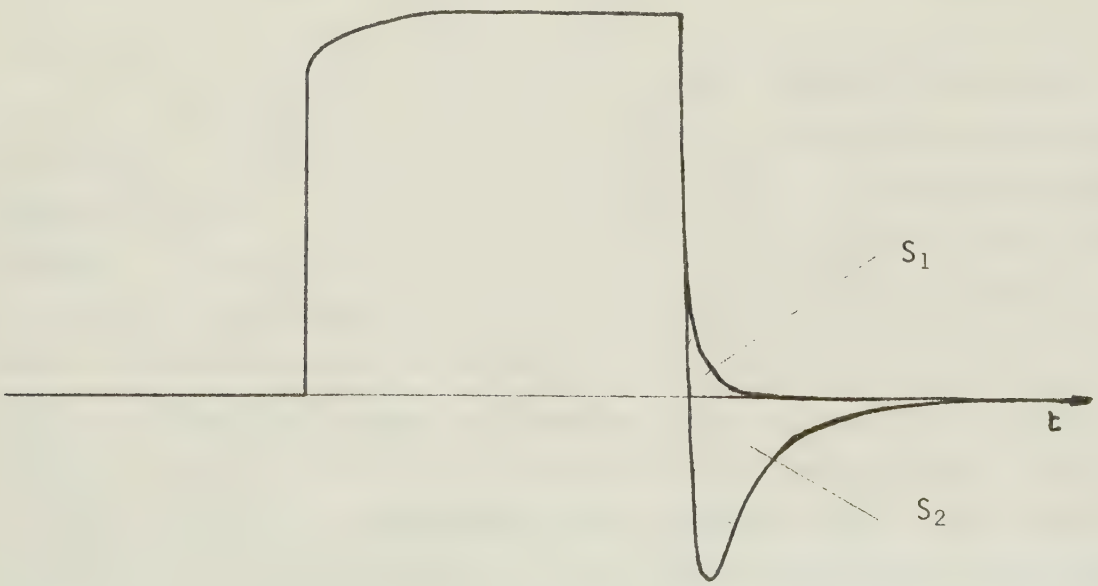


Figure 3 : Mesure des chaleurs spécifiques : enregistrement du pic en retour (proportionnel à la chaleur spécifique) S_2 : aire réduite |87| $S_1 + S_2$: aire complète

L'extrémité du bloc correspondant à la température la plus élevée est chauffée par une résistance électrique et régulée par l'association d'un thermomètre à contact, d'un relais et d'un rototransformateur. L'extrémité froide, refroidie par un ventilateur et des ailettes usinées dans l'extrémité du bloc, est régulée à différentes températures par deux thermomètres à contacts associés à une horloge de programmation.

Les conditions expérimentales utilisées en A.T.D. et pour la préparation des échantillons ont été données en détail dans la publication qui constitue le chapitre I de la deuxième partie et ne seront donc pas redécrites ici.

2) *Analyse Calorimétrique Différentielle*.

Les mesures des enthalpies de fusion des mélanges ont été réalisées successivement sur deux appareils tous deux dérivés de celui de TIAN-CALVET [85] utilisant le principe de la mesure de flux de chaleur s'écoulant dans des thermocouples. Ceux-ci ne sont pas disposés comme dans l'original entre les cellules de mesure et le bloc du calorimètre mais entre les cellules elles-mêmes. Si la sensibilité est un peu moins bonne, les thermocouples ne pouvant plus transformer en signal électrique que la moitié du flux thermique qu'ils véhiculaient dans le dispositif d'origine sa constante dœ temps plus courte le rend plus facile à utiliser.

Le premier (Fig.2) avec lequel nous avons commencé les mesures relatives aux diagrammes binaires, nommé à tort dans ce chapitre enthalpimètre différentiel, est dérivé de celui de BARBERI [86]. La tête de mesure est réalisée grâce à 70 thermocouples disposés en série entre les deux cellules destinées à recevoir des porte-échantillons cylindriques en aluminium. Les deux cellules sont brasées sur un flasque très mince, lui-même fixé sur le bloc de cuivre servant de répartiteur de chaleur au four. Le signal de mesure constitué de la somme des tensions des piles thermoélectriques est suffisant pour être enregistré directement sur un enregistreur sensible (SEFRAM. Sensitrace). La programmation de température est assurée par un régulateur similaire de celui de l'A.T.D., mais modifié pour obtenir des vitesses de chauffage aussi faibles que 0,1°/mn.

Un contrat de recherche nous a donné l'occasion de fabriquer un second calorimètre à flux. Ce calorimetre, représenté figure 1d, utilise :

- une tête de mesure directement construite sur les plans de BARBERI [86] (ARION - Commercialisée par THERMANALYSE - Moirans - Isère) délivrant 60 µV/mW à 20°C.
- un programmateur de température type P.B.T. (ARION - THERMANALYSE)
- un enregistreur potentiométrique 20µV-100mV pleine échelle (SEFRAM Type Servorac).
- un tiroir que nous avons réalisé et qui est constitué d'un programmateur mécanique (vitesses de 1/100 à 1/10 de °/mn), d'un générateur de courant constant destiné à l'étalonnage des cellules par Effet Joule, variable de 1 à 50 mA, et d'un "thermomètre marqueur électronique" dont le schéma électronique est donné également à l'annexe 2.

Ce deuxième calorimètre qui est réservé aux faibles vitesses de chauffage du fait de sa constante d'équilibre a servi à mesurer les dernières enthalpies de fusion ou de transition des corps purs aux vitesses inférieures ou égales à 1°/mn. Il a été utilisé également pour la mesure des chaleurs spécifiques en modifiant la méthode originale de BARBERI [87] de manière à tenir compte de l'aire complète de la courbe en retour plutôt que l'aire réduite de la méthode initiale (Fig.3).

3) Analyse Calorimétrique Différentielle à compensation de puissance.

Un dernier type de calorimètre a été utilisé pour les mesures d'énergie de fusion et de transition sur les corps purs aux vitesses de chauffage supérieures à 1°/mn. Il s'agit d'un D.S.C.1B (PERKIN-ELMER). Les conditions expérimentales et d'étalonnage sont données aux chapitres concernant ces espèces.

B- Diffraction des rayons X.

Pour l'enregistrement des diagrammes de diffraction des rayons X de poudre, nous avons utilisé plusieurs appareils tous équipés d'un goniomètre et d'un dispositif de comptage, dont les types sont précisés aux différents chapitres. L'alignement des fentes, de l'échantillon et du compteur a été effectué optiquement en lumière blanche, fentes pratiquement fermées, avec le plus grand soin. Le décalage de 0 du goniomètre, généralement inférieur à 0,03° est déduit automatiquement des angles de diffrac-

tion grâce à l'utilisation d'un programme de régression linéaire pondérée pour le calcul des grandes distances réticulaires. La valeur obtenue pour le décalage 0 est déduite systématiquement des valeurs mesurées pour les autres raies. Dans ce programme, la régression est faite entre le sinus des angles de diffraction des différents ordres et de l'ordre lui-même. Le produit du rapport signal/bruit par l'ordre, choisi comme pondération tient compte de la décroissance rapide des intensités avec l'angle de diffraction.

Les diagrammes ont été enregistrés à la vitesse de 1° en θ toutes les dix minutes, avec anticathode de cuivre ou de cobalt. La précision obtenue ainsi pour la mesure des grandes distances réticulaires est évidemment meilleure pour les corps purs (environ 0,1 Å) que pour les mélanges (0,2 à 0,5 Å) dont les pics sont relativement déformés par la présence de défauts de structure.

1ere PARTIE

ETUDE DU POLYMORPHISME ET DES TRANSITIONS DE PHASE DES TRIGLYCERIDES SATURES PAIRS PURS

CHAPITRE I

ENTHALPIES AND ENTROPIES MEASUREMENTS OF UNSTABLE CRYSTALLINE FORMS OF SATURATED EVEN MONOACID TRIGLYCERIDES

MESURES DES ENTHALPIES ET ENTROPIES DE FUSION DES FORMES CRISTALLINES INSTABLES DES TRIGLYCERIDES HOMOGENES SATURES PAIRS

MICHEL OLLIVON AND ROGER PERRON

Publié dans Thermochimica Acta 53 (1982) 183

ABSTRACT

The enthalpies and entropies of fusion of unstable α and β' forms of even saturated monoacid triglycerides were determined by a direct and an indirect calorimetric method. The choice of these two methods is discussed. These enthalpies and entropies are compared to those of β stable form, conventionally measured by calorimetry. Linear laws, of type $y = an + b$, were deduced, for each form, in order to relate these data to n, the carbon number of acyl chains.

Significance of a and b parameters is discussed. Comparison with corresponding hydrocarbon parameters provides an explanation of the abnormal polymorphism of these glycerides.

RESUME

Les enthalpies et entropies de fusion des formes stables α et β' des triglycérides homogènes saturés pairs sont déterminées par une méthode calorimétrique directe et une indirecte. Le choix de ces deux méthodes est discuté. Ces enthalpies et entropies sont comparées à des formes β stables, mesurées en calorimétrie normale. Des lois linéaires du type $y = an + b$ sont déduites pour chaque variété et relient ces données à n, le nombre d'atomes de carbone des chaînes acyle.

La signification des paramètres a et b est discutée. La comparaison avec les paramètres correspondants des hydrocarbures fournit une explication au polymorphisme anormal de ces glycérides.

INTRODUCTION

Triglycerides are the major constituents of natural fats and oils. From this fact, they play an important role in biology, in food and chemical industries. These compounds show a particularly complex polymorphism, with a monotropic character which was extensively studied. They consequently show a parallel complex thermal behaviour for solid-solid or solid-liquid transition. In this respect, previous research deal with the description of the polymorphic varieties |[1]| |[2]| |[3]|. Concerning calorimetric measurements, which are essential for monotropism and relative stabilities understanding,stable β forms were generally studied. There has been limited study of unstable α and β'forms, this being due at first to a lack of compound purity, and then to the difficulty of controlling the structure before and after the experiment.

Only a few old and indirect determinations of melting enthalpies of unstable species are found in literature, one for β' form of tristearin, calculated from melting dilation data |[4]| by Bailey |[5]|, three for α form of trimyristin, tripalmitin and tristearin |[6]|. For stable form, a linear law of type $\Delta H_f = an + b$ is already known.

In this paper, three different methods for the measurement of enthalpies and entropies of the unstable forms of saturated even monoacid triglycerides, were tested, compared and discussed. From the data obtained, we have deduced equations which relate the enthalpy and entropy of melting to the length of hydrocarbon acyl chain constituting the glyceridic structure.

Polymorphism of monoacid triglycerides

The essential features which characterize the complex polymorphism of monoacid triglycerides are outlined below.

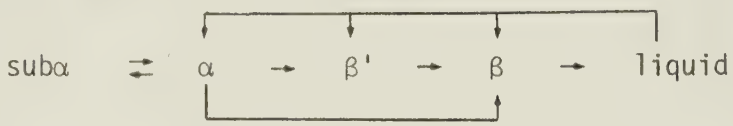
According to Lutton |[7]| and Larsson |[8]|,three main crystalline forms are generally accepted in order to describe the polymorphism. In order of increasing stabilities, these forms are designated as : α, β', β. In α form parallel hydrocarbon chains are normal to the basal

plane and arranged according to a statistic bidimensionnal centered hexagonal structure where chains are able to rotate around their longitudinal axis.

In the most stable β form, parallel chains are tilted to the basal plane, and arranged according to a triclinic subcell structure. The main crystalline cell is also triclinic. Zig-zag plans of chains are parallel. β' forms are also characterized by parallel and tilted chains, but in an orthorhombic subcell structure where zig-zag plans of chains are perpendicular.

Moreover, an additionallow melting subα form was found which is only a modified orthorhombic variety of the α form.

Transitions between the three main crystalline forms are of monotropic type, and classically depicted as follows :



Abbreviations

The following abbreviations are used :

Acyl chains : C = C_{10} ; L = C_{12} ; M = C_{14} ; P = C_{16} ; S = C_{18} ; A = C_{20} ; B = C_{22} .

n Carbon number of acyl chain x 3

T_α, $\Delta H_f\alpha$, $\Delta S_f\alpha$ Temperature, enthalpy, entropy of fusion of α

$T_{\beta'}$, $\Delta H_f\beta'$, $\Delta H_f\beta'$ " " " " β'

T_β, $\Delta H_f\beta$, $\Delta H_f\beta$ " " " " β

C_{pl} Specific heat of the liquid

$C_{p\beta}$ Specific heat of the β form

ΔH_T Enthalpy of the transition β' → β

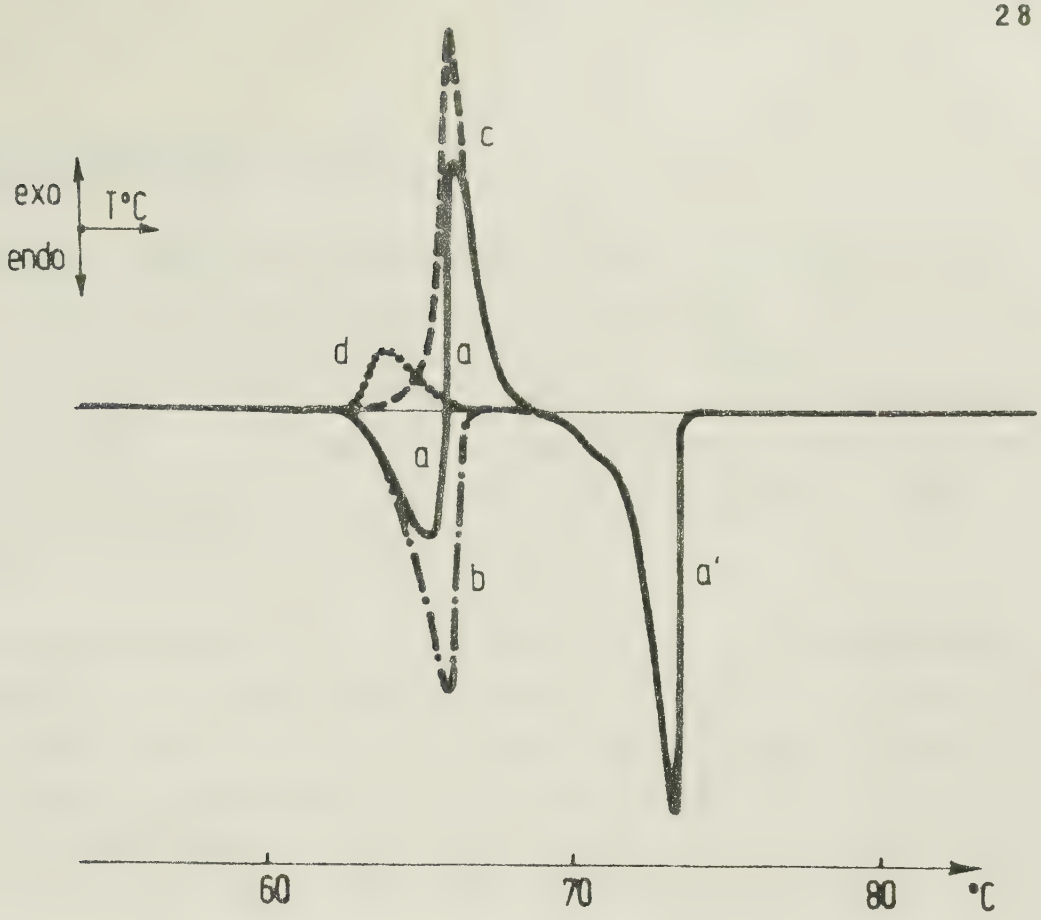


Figure 1

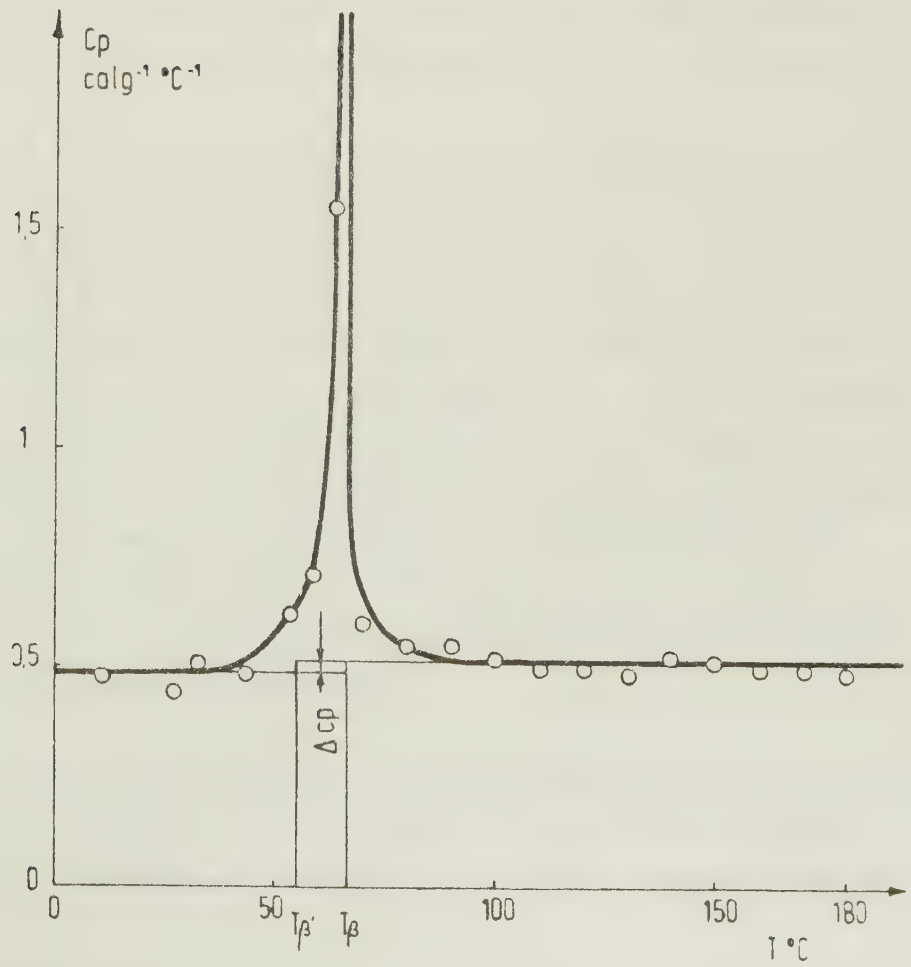


Figure 2

MATERIALS AND METHODS

Tricaprin, trimyristin, tripalmitin, tristearin were synthetized and purified in our laboratory as described previously [9]. Trilaurin, triarachidin, were purchased by Larodan Lipids (Stockholm), and tribehenin by Applied Science Lab. (Penn). All compounds were 99% pure as verified by thin layer chromatography and direct high temperature glass capillary gas chromatography [10]. Differential Scanning Calorimetry (DSC) confirmed the purity of β form crystals.

Modified THERMANALYSE flux calorimeter was used for heating rates of 1 deg./min. and lower, and DSC-1B PERKIN-ELMER for other rates (2 to 64 deg./min.). Taking into account relatively important heats of transition of triglycerides only about 2 mg samples were used and run against air reference in opened aluminium pans. Energies were measured by graphical planimetry or weighting of recording paper.

Specific heats were determined with the flux calorimeter, according to the method described by Barberi [11]. The evaluation of specific heats was amended by taking into account the total area of the calorimeter response rather the only area considered in the original method.

Enthalpies of fusion were measured by using as reference materials, lauric and palmitic acids. These acids were purified by successive cristallizations in acetone until a purity of respectively 99.95 % (C_{14} = 0.05 %) and 99.86 % (C_{18} = 0.14 %), controlled by glass capillary gas liquid chromatography of the methyl esters. The enthalpies of fusion of these two acids were accurrately determined with a Calvet Calorimeter by the Centre de Recherche de Microcalorimetrie et de Thermochimie (C.N.R.S., Marseille). The values given are 8.53 (C_{12}) and 12.64 Kcal./mole (C_{16}). The assumption is made that the fatty acid chosen has specific heats and thermal conductivities close to those of the triglycerides studied. Standardizations were executed with these two reference acids for each heating rate.

Energies of fusion of stable form have been measured directly on solvent cristallized samples. On the contrary, those of the metastable forms cannot be determined in the usual conditions of thermal analysis

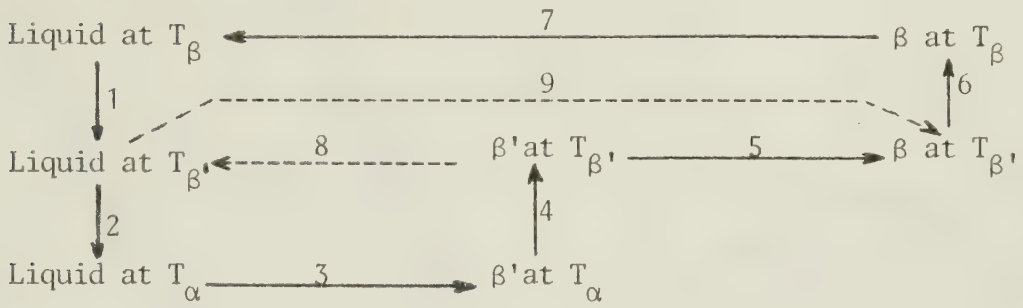
In fact, liquids resulting of melting are unstable and transforms more or less rapidly into a thermodynamically more stable species. Recrystallization exotherm and melting endotherm overlaps in this case, and resulting curve is recorded, which cannot be discriminated. The Fig (1) shows the usual type of curve obtained. Three different methods were used in order to determine energies of fusion of α and β' unstable forms.

In the first, heats of dissolution in a solvent of unstable forms are measured and compared, with that of the stable variety, allthings being equal otherwise. For a good accuracy, these heats must be evolved rapidly, and so we have dissolved, samples of 10 to 20 mg in 500 µl of carbon tetrachloride. The heat of transition of the considered unstable form is then obtained as the difference of the heats of dissolution of the stable and unstable forms at room temperature, corrected for the heat capacities required to heat the system up to the melting temperature of the unstable form. These corrections are relatively important, and the accuracy of dissolution measurements is poor (S.D. > 5 %) and so, the method was not any more considered.

In the second method, the energy of fusion is directly measured, by avoiding, when it is possible, the recrystallisation of the more stable form, that is to say, nucleation or growing of crystals of this form.

Undesirable nucleation of stable form is suppressed by the use of unfavourable conditions for its crystallisation. On the other hand, the growing of eventual stable form nuclei is hindered if, the unstable melt is submitted only for a very short time, to temperatures at which it can occur. Consequently, very high heating rates have to be applied. This second method was used in order to determine all the ΔH_f α . For ΔH_f β' rather low values were obtained, especially for the low members of the series of compounds examined. In fact, the more pure the triglycerides, the more difficult it is to get the β' form alone. In order to avoid the formation of the β stable form, the shorter the hydrocarbon chains the more rapidly it is necessary to crystallize β', but, without remaining any residual liquid, which inevitably should transform into β via α form. Inevitably, this rapid crystallization gives crystals containing many defects which, unfortunately, contribute to decrease the enthalpy of fusion.

The third method is an indirect one, in which thermal analysis describe the steps 1 to 7 of the following cycle.



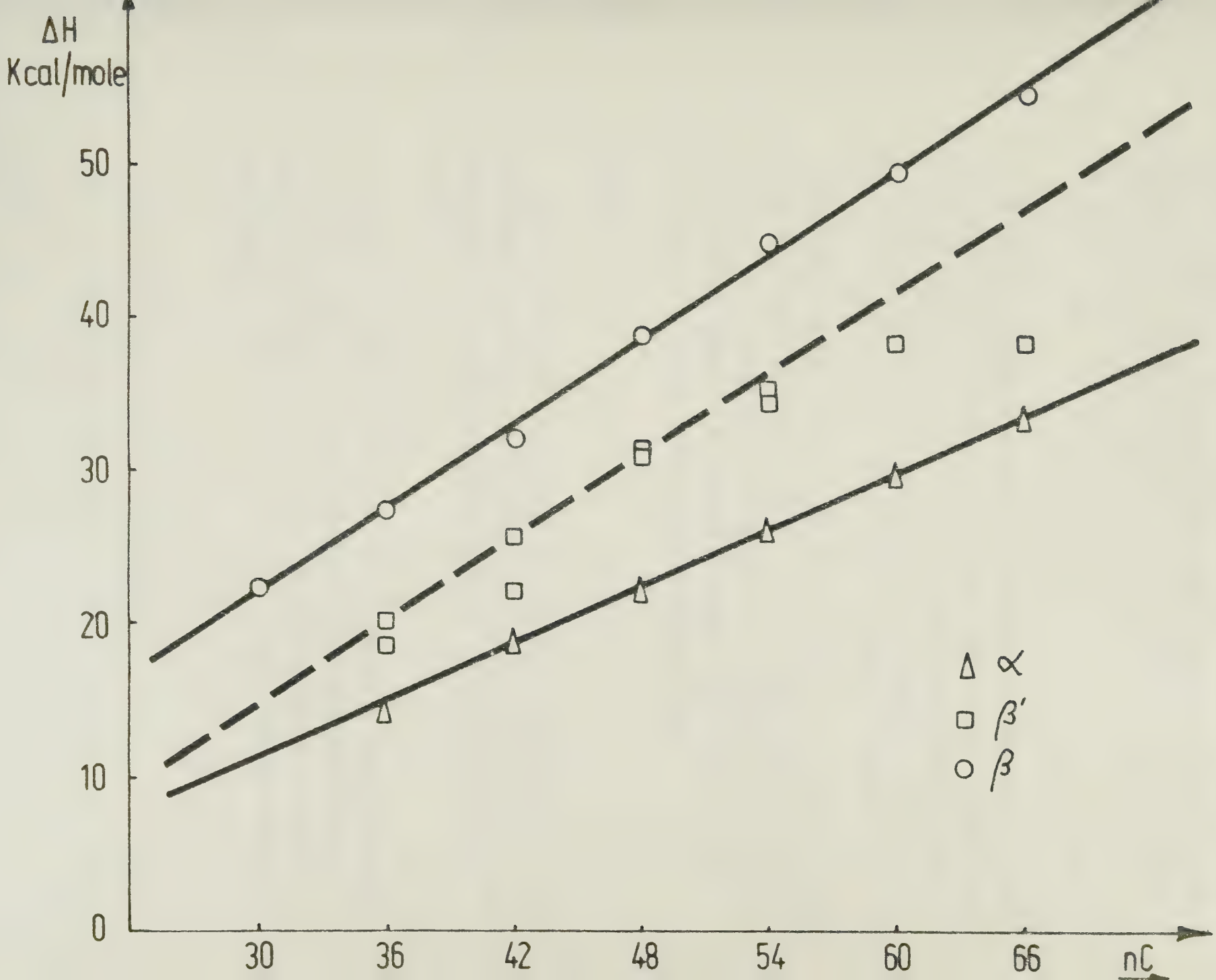
For short triglycerides, recordings of step 8 and 9, strongly overlap as mentioned before, to give the step 5. The measurement of energies of steps 1, 5, 6 and 7 allow us to evaluate the step 8

$$\Delta H_f\ \beta' = \Delta H_T + \int_{T_{\beta'}}^{T_\beta} C_{p\beta}(T)dT + \Delta H_f\ \beta + \int_{T_\beta}^{T_{\beta'}} C_{pl}(T)dT$$

step: 8 5 6 7 1

$$= \Delta H_T + \Delta H_f\ \beta + \int_{T_\beta}^{T_{\beta'}} \left[C_{pl}(T) - C_{p\beta}(T) \right] dT \qquad (1)$$

Transformation enthalpy (step 5) and melting enthalpy (step 7) are easily obtained by recording the corresponding peaks, at heating rates, low enough in order to allow the complete β' to β transformation. Steps 5 and 7 being measured from the same recording it is interesting to note that the measure of ΔH_f β' is independent of the ΔH_f β value, if the assumption is made that the structure which melts at Tβ is the same than that which crystallizes at Tβ'. So, step 5 being the resultant of step 8 and 9 (dotted lines on the thermal cycle), the variations of crystallization enthalpy due to defects in β structure, are exactly compensated by the variations of melting enthalpy.


ΔH
Kcal/mole
50
40
30
20
10
0
30
36
42
48
54
60
66
nC
Δ α
□ β'
○ β

The influence of the last term of equation (1) on the sum, being small, we have determined the specific heats of β form and of liquid, only for PPP. For that we have supposed that specific heats are on the one hand, independent of temperature in the $T_{\beta'} - T_{\beta}$ interval and on the other, that C_p of homologs are roughly equal to C_p of PPP. Then we have :

$$\Delta H_f\ \beta' \simeq \Delta H_T + \Delta H_f\ \beta + \Delta C_p(T_\beta - T_{\beta'}) \qquad (2)$$

Cp values so obtained reported as a function of temperature in the Fig 2, have been extrapolated to an average temperature between Tβ' and Tβ. It is found for the liquid and the β form respectively 0.51 and 0.485 cal/g/deg and therefore a $\Delta Cp \simeq 0.025$ cal./g/deg. For LLL to PPP triglycerides, the sum of steps 1 and 6 is about 0.2 Kcal/mole

Eventual formation of β crystals with β' may contribute to a decrease of ΔH_T and then to an increase of $\Delta H_f\ \beta'$. This may result in excessive $\Delta H_f\ \beta'$ values. Consequently, low members $\Delta H_f\ \beta'$ values obtained according to the two methods are slightly different, the real value being almost certainly located between the experimental ones.

RESULTS

Results given by the two methods are reported in Table I and on Fig.3 . Experimental conditions are specified in Table II. Melting temperatures from Lutton [14] and corresponding entropies, are also detailled in Table I.

It is well known, that many physical properties of lipids, enthalpy of fusion is one of them, vary linearly with carbon number of acyl chains, and particularly when it is > 10. In this respect, we have deduced for melting enthalpies of α and β of even saturated monoacid triglycerides.

$$\Delta H_f\ \alpha = 0.616\ n - 7.20 \quad \text{Kcal./mole} \qquad (3)$$

Number	Triglyceride	α			β'			β		
		T_α	$\Delta H_f\ \alpha$ [a]	$\Delta S_f\ \alpha$ [b]	$T_{\beta'}$(°C)	$\Delta H_f\ \beta'_D$ [ag]	$\Delta H_f\ \beta'_I$ [ah]	T_β(°C)	$\Delta H_f\ \beta$ [a]	$\Delta S_f\ \alpha$ [b]
30	CCC	-9.6			18.0			32.2	22.3	73.0
36	LLL	14.2	14.4	50.1	34.0	18.4	20.4	46.4	27.3	85.4
42	MMM	31.9	18.8 (25.0)[c]	61.6	46.5	22.3	25.7	57.6	32.3	97.7
48	PPP	45.2	22.3 (30,2)[c] (25.3)[f]	70.1	56.1	31.2	31.6	66.3	39.0	114.9
54	SSS	55.1	26.1 (34.7)[c] (29.3)[f]	79.5	63.5	34.1 (38)[d]	(36.0)[e]	73.1	45.0	130.0
60	AAA	62.3	29.8	88.9	69.2	38.3		78.3	49.6	141.2
66	BBB	67.4	33.5	98.4	73.3	38.5		82.3	54.7	153.9

TABLE I

(a) in Kcal/mole
(b) in cal/mole/deg
(c) previous déterminations (6)
(d) previous déterminations (5)
(e) previous déterminations (9)
(f) previous déterminations (18) (19)
(g) direct determinations
(h) indirect determinations

With a correlation coefficient r = 0.9998 (for triglycerides MMM to BBB). For triglycerides CCC to BBB we found

$$\Delta H_f \ \beta = 0.920\ n - 5.56 \quad \text{Kcal./mole} \quad (r = 0.998) \qquad (4)$$

Convergence temperatures for $n \to \infty$ given by

$$T_\infty = \lim. \left[\frac{d(\Delta H_f)}{d(\Delta S_f)}\right] n \to \infty$$

are found to be equal at 127 °C for α and β forms.

Good correlations obtained for α forms are probably due to the fact that the crystalline structure of these forms results mainly of statistical CH_2 Van der Waals interactions between neighbouring chains and therefore the corresponding ΔH_f α values are independent of external conditions applied. In this structure the number of defects is large, but is approximately constant. This is not the case for β'and β forms, which are crystalline varieties with thermodymically stable arrangements. There is a large variation of defect number and consequently of the ΔH_f.

In this respect, saturated monoacid triglycerides such as those studied give enthalpies which differ only by few Kcal/mole according to conditions of crystallization (lowering of enthalpies of about 5 %). On the contrary, it is found for 1-stearo -2,3-dipalmitin (SPP) difference as much as about 10 % of the ΔH_f value: 38.3 Kcal/mole for a slow crystallization in hexane against 34.7 Kcal/mole for a sudden crystallization in acetone. Such variations, already reported (12_b) for SSS, are accompanied by a T_f lowering of more than 2 °C, and are attributed to a great number of defects resulting from the sudden crystallization. Extreme ΔH_f lowerings of assymetric triglycerides, like SPP are probably increased by a possible solid state demixtion of β form enantiomers.

For β', it seems that enthalpies of fusion do not vary linearly with the carbon number of hydrocarbon chains beyond PPP (Fig.3). Values found for higher terms (SSS to BBB, and perhaps PPP) are lower than expected values obtained by extrapolation of lower terms ΔH_f. These differences are probably due to the presence of two β' forms as already reported |[15]|. Enthalpies of higher members would be the weighted average values of the ΔH_f of the two forms, weights being the proportions of each form.

carbon number	Triglyceride	α		β'		β
		fus.	crist.	direct	undirect	
30	CCC	-	-	-	-	0.5 and 8
36	LLL	-	32 and 64	64	8	0.5 and 8
42	MMM	-	16 and 32	32 and 64	2	0.5 and 8
48	PPP	16	16	32	0.5	0.5 and 8
54	SSS	8 and 16	8 and 16	8 and 16	0.2	0.5 and 8
60	AAA	8	8	2	-	0.5 and 8
66	BBB	8	8	1	-	0.5 and 8

TABLE II

It is probable that the variations of ΔH_f are also linear with n, for the two β' varieties. This particular point will be discussed later |[13]|.However, an approximate equation can already be deduced from the β' undirect enthalpies of LLL to PPP

$$\Delta H_f\ \beta' = 0.93n - 13.3 \text{ Kcal./mole}$$

The 95 % reliability limits of the a coefficient are 0.83 and 1.03 Kcal./mole per CH_2 group.

Finally, the two methods used appear to be complementary. However, it seems better to use the direct method, even for very high heating rates, as the indirect method comprises the sum of several determinations.

DISCUSSION

Measured enthalpies for α varieties are significantly lower than those reported by Charbonnet |[6]|, already criticized by Bailey |[5]| and noted in parenthesis in table I. On the contrary, extrapolations of Cp given by this author leads to respectively 0.53 and 0.45 -0.50 Cal/g/deg.for the liquid and the solid. This being in good agreement with the values of 0.51 and 0.485 cal/g/deg found in this work. Agreement is also rather good with more recent data reported for crystallization enthalpies of PPP and SSS, making the assumption that they are approximately equal to fusion enthalpies.

The ΔH_f β' of SSS calculated by Bailey (38 Kcal/mole)|[5]|according to the following equation :

$$\underset{\text{cal./g}}{\Delta H_f} = \underset{\text{ml/g}}{\Delta V} \times 306.9 + 3.23$$

which relates ΔH_f and changes of specific volume on melting for triglycerides, is not very different from that obtained here. It is interesting to note that in this relation no assumption is made on the crystalline variety of which the enthalpy of fusion is calculated.

Numerous enthalpies and entropies values are found in the litterature for β form of triglycerides. They are collected in a recent paper of TIMMS [16]. Elimination of the lowest data, and an error in copying of enthalpies according to Hampson [17], lead Timms to propose the following equation:

ΔH_f β = 1.023n -7.79 Kcal./mole

where the a constant 1,023 is too high. It is to be noted that by linear regression of the best values of Hampson, weighted by their standard deviations, it is found:

ΔH_f β = 0.89n - 2.88 Kcal./mole

By eliminating values clearly too high, particularly that given by Hagemann for BBB, and adding the two values recently reported by Lovegren [18,19] for PPP and SSS, we have obtained:

ΔH_f β = 0.969n - 6.26 Kcal./mole

against, by adding our own results :

ΔH_f β = 0.950n - 5.71 Kcal./mole

It is of interest to specify more precisely the significance of the a and b coefficients. In fact, for each crystalline form "a" represents a difference of enthalpy per CH_2, between solid and liquid.

The linearity of ΔH_f as a function of n found experimentally involves that the influence of end groups (polar and methyl groups) either decreases linearly all along the chain in the liquid state as well as, in the solid state, or more probably acts only up to a limited number of carbon atoms, perhaps 10 C. Beyond this point, the a constant only depends on both the solid enthalpy and then on the crystalline subcell, and the liquid enthalpy, hence of liquid structuration.

The number of possible crystalline subcells is limited and their structures are well known [8], and we can assume that their corresponding enthalpies per CH_2, are to be independant of the series of compounds considered. This is not the case of liquids, for which enthalpies vary with the organization order, which depends on the type of end groups.

In this respect, it is interesting to compare the literature data for the three corresponding subcell of hydrocarbons, which are the most studied compounds, with our own values.

- For the hexagonal arrangement of hydrocarbon chains, the linear regression on the Broadhurst data [20], from C_9 to C_{36}, gives a = 0.607 Kcal/mole CH_2. This value is close of that found in this work (0.616).

- For the O $\perp$ subcell of hydrocarbons, Flory [21] on the base of literature values, has adopted a 0.950 Kcal/mole CH_2 which does not differ strongly from that of the a value of polymethylene found and compared by Billmeyer [22] a = 0.922 Kcal/mole CH_2. In fact, these values are close to that proposed by us a $\simeq$ 0.93 for β' forms.

Finally, we have calculated for the T// arrangement of hydrocarbons by linear regression from C_{10} to C_{20} reported data [20] a value of 0.99 slightly different from our value a = 0.92 Kcal./mole CH_2 , for β forms of triglycerides.

For a given subcell relatively low difference is observed between the a parameters of hydrocarbons and triglycerides. This being probably due to low polarity of triglyceridesnot quite different to those of hydrocarbons. Influence on "a" parameters of liquid structurations seems rather reduced in this case. Nevertheless, this structuration of the liquid due to interactions between polar groups can explain slight variations of this parameter for more polar long chain compounds.

Kitaigorodsky [23] has related the thermal stability to the compacity of molecular structures. It appears that the most compact structure seems to be the most stable. The theory was applied to the comparison of orthorhombic and triclinic subcells of hydrocarbons. It resulted that the O $\perp$ subcell seems slightly more stable, than the T//.

In order to compare the stabilities of these two more compact subcells with that of the hexagonal arrangement, we have calculated the CH_2 molar volumes in each case. Starting from the average increase in chain length of crystalline long chain compounds per carbon atom given by Skau [24] and from other structural data of the literature (noted between parenthesis), we found for hydrocarbons:

23.57 Å^3	for O $\perp$ subcell	[20]
23.78 Å^3	for T// subcell	[20]
26.6 Å^3	for hexagonal subcell	[8]
28.2 Å^3	for liquid polyethylene	[21] (70°C extrapolation)

This classification is sensibly that recently reported by Hagemann [25], but one can see that it is different from the classification observed with the polymorphic varieties of triglycerides, for which the most stable form is β(T// subcell) and not the β' form (O $\perp$). An explanation of this discrepancy may be formed by comparing the b terms.

The b term cannot be considered as an absolute measurement of the aptitude to cristallize in a given variety. In fact, contrary to the accepted assumptions [5][16], structuration of the first hydrocarbon chain carbons may be maintained in the liquid state[8][26]. These structurations would not depend on the chain length and would increase the negative b term, by a lack of contribution by these carbons to energies of fusion.

Nevertheless, if the structuration of the melted different crystalline varieties of a same compound are assumed to be identical, their relative b parameters can be compared. The high value of the b term of the triglyceride β' form (≃13.3 Kcal./mole) with regard to that of the β form (5.5 Kcal./mole) permits the assumption that the end group structure induced by the O $\perp$ chain crystallization is less compact, and hence less stable than that induced by T // .

CONCLUSION

Three methods were tested and compared in order to determine enthalpies and entropies of fusion of unstable α and β' forms of even saturated monoacid triglycerides. A direct and an indirect calorimetric method were adopted. They allow us to determine ΔH_f of the unstable forms from LLL to BBB and moreover the ΔH_f of stable forms from LLL to BBB. From the found values, it was deduced linear laws which relate the thermodynamic quantities to the carbon number of acyl chains. The relation established for β forms is compared to the relations previously published in the literature, while enthalpies of fusion of unstable forms are compared one to the others.

Significance of the various a parameters is discussed in terms of structuration of the melt which is mainly conditioned by the nature of end groups. Moreover, these parameters are compared with the a parameter of the corresponding subcells of hydrocarbons. It is found that the stability order differs from that of triglycerides, the O $\perp$ subcell being slightly more stable than T// for hydrocarbons while this is not true for triglycerides. The reason for this fact might be established by considering the contribution of the b term, which reflects the aptitude to the formation of a given crystalline variety, all thing being equal otherwise.

CAPTIONS

Figure 1 a) DSC resultant curve of a β' fusion and a β crystallization (β' SSS sample of 2.1 mg at 2 °C/min.)
a')Corresponding β fusion
b) Theoretical β' fusion curve
c) Theoretical β crystallisation curve
d) Resultant at 0.2 °C/min.

Figure 2 Specific heat of PPP as a function of temperature.

Figure 3 Enthalpies of fusion of saturated even monoacid triglycerides as a function of carbon number.

Table I Temperatures, enthalpies and entropies of fusion of studied triglycerides.

Table II Heating rates used for enthalpies measurements (°C/min.)

REFERENCES

1 E.S. LUTTON, J. Am. Chem. Soc., 67 (1945) 524.

2 K. LARSSON, Acta Chem. Scand., 20 (1966) 2255.

3 C.W. HOERR and F.R. PAULICKA, J. Am. Oil Chem. Soc., 45 (1968) 793.

4 A.E. BAILEY and W.S. SINGLETON, Oil and Soap, 22 (1945) 265.

5 A.E. BAILEY, Melting and Solidification of fats, Interscience Pub., London, 1950, Chapter III.

6 G.H. CHARBONNET and W.S. SINGLETON, J. Am. Oil Chem. Soc., 24 (1947) 140.

7 E.S. LUTTON, J. Am. Oil Chem. Soc., 49 (1972) 1.

8 K. LARSSON, Fette Seifen Anstrichm., 74 (1972) 136.

9 M. OLLIVON and R. PERRON, Chem. Phys. Lipids, 25 (1979) 395.

10 M. OLLIVON and H. CHAVERON, 13th Int. Symp. on Chromatography, Cannes, June 30-July 4 (1980).

11 P. BARBERI and J.T. SENEVAT, Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, Rennes, 9 et 10 mai (1974) Abs. 4-19.

12 D. CHAPMAN, The Structure of lipids, Methuen, London (1965), a) p. 273 ; b) p. 267.

13 R. OLLIVON and R. PERRON, to be published.

14 E.S. LUTTON and A.J. FEHL, Lipids, 5 (1971) 90.

15 J.W. HAGEMANN and W.H. TALLENT, J. Am. Oil Chem. Soc., 49 (1972) 118.

16 R.E. TIMMS, Chem. Phys. Lipids, 21 (1978) 113.

17 J.W. HAMPSON and H.L. ROTHBART, J. Am. Oil Chem. Soc., 46 (1969) 143.

18 N.V. LOVEGREN and M.S. GRAY, J. Am. Oil Chem. Soc., 55 (1978) 310.

19 M.S. GRAY and N.V. LOVEGREN, J. Am. Oil Chem. Soc., 55 (1978) 601.

20 M.G. BROADHURST, J. Res. Nat. Bur. Stand., 66 A (1962) 241.

21 P.J. FLORY and A. VRIJ, J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 3548.

22 F.W. BILLMEYER Jr., J. Appl. Phys., 28 (1957) 1114.

23 A.I. KITAIGORODSKY, Molecular Crystals and Molecules, Acad. Press., New York, 1973, p48.

24 E.L. SKAU, J. Am. Oil Chem. Soc., 50 (1973) 245.

25 J.W.HAGEMANN and J.A.ROTHFUS, J. Am. Oil Chem. Soc., 56 (1979) 1008

26 P.T. CALLAGHAN, Chem. Phys. Lipids, 19(1977) 56

CHAPITRE II

TRANSITIONS DE PHASE ET POLYMORPHISME DES TRIGLYCERIDES

SATURES PAIRS HOMOGENES

MICHEL OLLIVON ET ROGER PERRON
Organisation Moléculaire et Macromoléculaire
GR 35, C.N.R.S.
2, Rue Henry Dunant
BP 28, Thiais 94320.

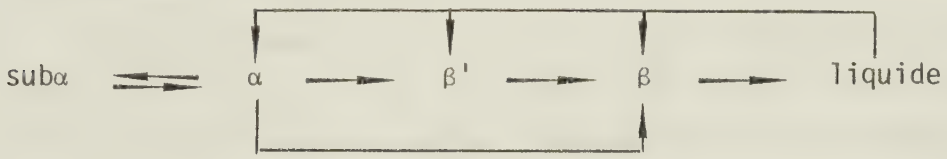
en cours de publication dans Chemistry and Physics of Lipids

RÉSUMÉ

Les transitions polymorphiques des triglycérides homogènes saturés pairs sont étudiées par D.S.C. sur le modèle de la tristéarine. Il est établi que toutes les transitions irréversibles se font par passage par un liquide instable. Les comportements de ces liquides sont examinés et comparés à celui du liquide en surfusion. Il a pu être montré que le liquide particulier pro-cristallin β, résultant de la fusion de α, redonnait le liquide normal surfondu vers 70°C. Ce comportement est expliqué en accord avec de récents résultats de R.M.N. du carbone 13, par une hypothèse sur la structure des groupes polaires. Par ailleurs, l'existence de deux variétés β′ est montrée pour tous les triglycérides de PPP à BBB, et confirmée par I.R. et diffraction des rayons X. Les variétés les plus stables, β_1', sont isolées, et leurs enthalpies de fusion mesurées pour chacun de ces composés. Les enthalpies de fusion des autres variétés β′ sont calculées à partir des précédentes. Il a enfin été montré que toutes ces enthalpies suivaient des lois linéaires avec le nombre d'atomes de carbone des chaînes. Des modèles structuraux sont proposés pour ces variétés.

INTRODUCTION

Si de nombreux auteurs se sont intéressés à la description des variétés polymorphiques des triglycérides [1-7], peu ont étudié les transitions entre ces variétés [8-10]. Les triglycérides ont un polymorphisme de caractère monotropique qui implique des mécanismes de transition très différents de ceux rencontrés pour les substances à caractère énantropique telles que les hydrocarbures [11,12]. Ces dernières ont des transitions solide-solide réversibles contrairement à celles des triglycérides qui sont irréversibles car correspondant au passage d'une variété instable à une variété plus stable. Le polymorphisme des triglycérides et les différentes transitions possibles entre les variétés stables et instables est généralement décrit ainsi:



Il est généralement admis que la transition de la variété instable α à la variété stable β s'effectue avec passage par un liquide instable. Au contraire, la transition β→β´ a été décrite par LARSSON comme une transition solide-solide [8].

Dans cet article, nous avons cherché à étudier par des méthodes d'analyse thermique, jointes à des méthodes complémentaires d'identification telles que diffraction des rayons X ou I.R., les transitions entre variétés instables et variétés stables. Nous avons comparé le liquide instable résultant de la surfusion du liquide stable au liquide instable provenant de la fusion de α. Ceci nous a conduit également à examiner les variétés β´.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Les triglycérides dérivés des acides de C_{14} à C_{18}, notés MMM, PPP et SSS ont été synthétisés et purifiés au laboratoire comme cela a déjà été décrit précédemment [13]. La trilaurine (LLL) et la triarachidine (AAA) ont été fournies par LARODAN LIPIDS (Stockolm), et la tribéhénine (BBB) par APPLIED SCIENCE LAB (Penn.). Leur contrôle et la manière dont le calorimètre (D.S.C. 1B PERKIN-ELMER) a été étalonné ont déjà été décrits [14].

La répétabilité des mesures calorimétriques est de l'ordre de 1%. Tous les conditionnements thermiques des échantillons ont été effectués dans les cellules du calorimètre mis à part les refroidissements brusques.

Les différentes variétés cristallines obtenues par analyse thermique ont été identifiées par diffraction des rayons X. Les diagrammes de R.X. de poudre ont été enregistrés, en utilisant la raie Kα du cuivre filtrée au Nickel, sur un appareil SEIFERT type Debyeflex équipé d'un goniomètre à compteur G.M. Le montage a été réalisé sans monochromateur, les angles de diffraction observés étant inférieurs à 15' en θ. Les grandes distances ont été calculées en utilisant un programme de régression linéaire pondérée permettant de corriger le décalage du zéro du goniomètre.

L'enregistrement en I.R. des bandes de rotation plane des groupes méthylène (rocking), a été effectué sur des échantillons broyés lentement à la main, pastillés avec KBr à froid et observés rapidement à la longueur d'onde voulue sur un appareil PERKIN-ELMER modèle 257. Les variétés cristallines ont été controlées par D.S.C. avant et après examen par I.R. comme par R.X.

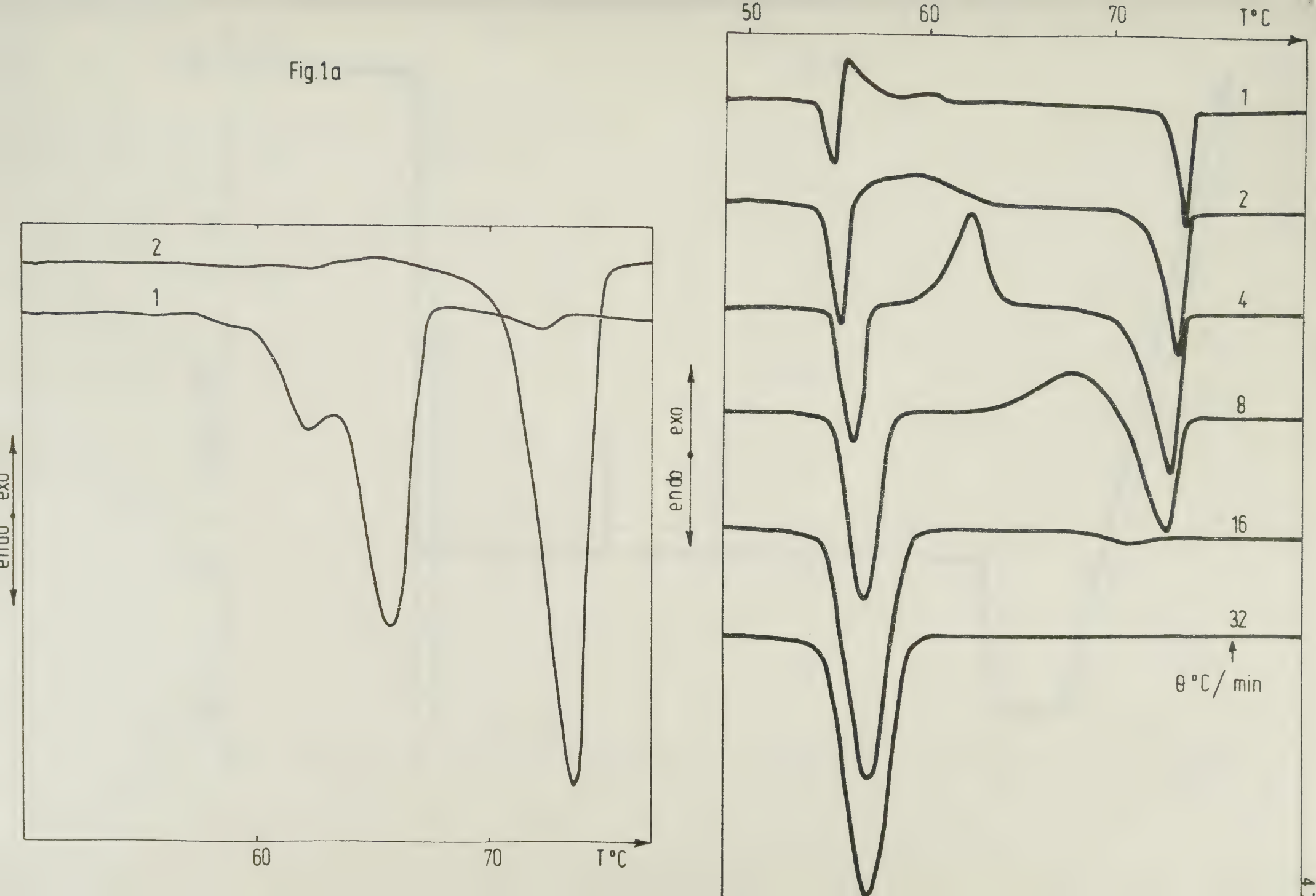
NOTA. Sur les figures représentant des courbes de D.S.C. les différences d'amplitude des pics ne sont dues qu'aux différences de réponse du calorimètre en fonction de la vitesse de chauffage.

Nous appellerons liquide stable le liquide obtenu en portant β au-delà de son point de fusion. Le liquide instable provenant du refroidissement du liquide stable à des températures inférieures au point de fusion de β sera nommé liquide en surfusion. Les liquides instables immédiatement obtenus par la fusion des variétés α et β' seront appelés respectivement liquides α et β'.

RÉSULTATS

La tristéarine a été et reste de loin dans la littérature le triglycéride le plus étudié. C'est le modèle type des triglycérides saturés. C'est pourquoi nous l'avons choisi pour débuter cette étude. CHAPMAN a décrit une préparation pour chacune de ses variétés les plus stables: β et β' [15]. Selon lui, β est obtenu rapidement à partir de α à la tempé-

Fig.1a



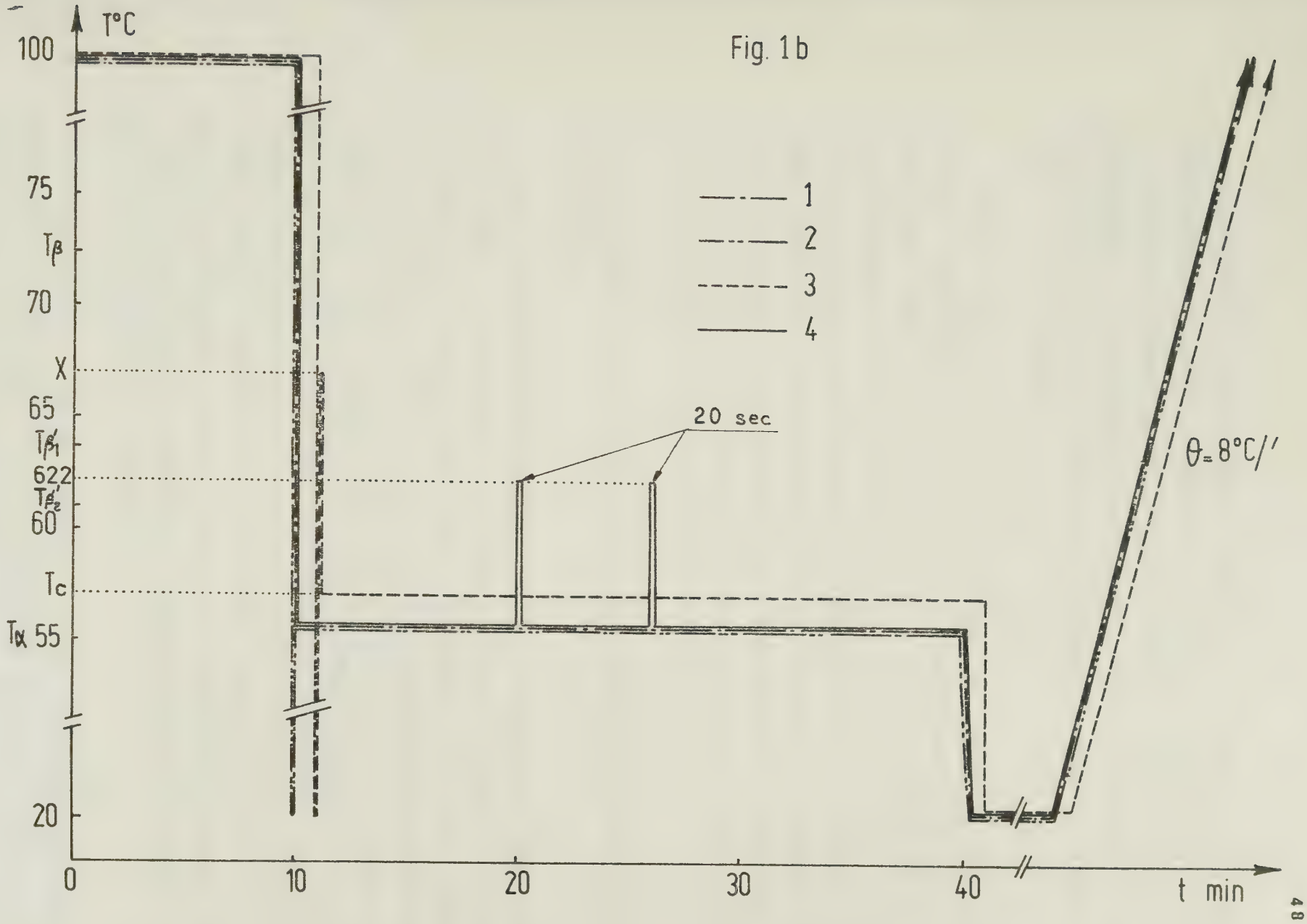

T°C
100
75
Tβ
70
X
65
Tβ'1
622
Tβ'2
60
Tc
Tα 55
20
0
10
20
30
40
t min
1
2
3
4
20 sec
θ=8°C/'

Fig. 1 b

rature de fusion de cette dernière, alors que β´ cristallise quelques degrés au-dessus, à partir du liquide en surfusion. Comme la transition α→β s'effectue avec passage par un liquide instable |[9,16]| et que celui-ci a apparemment un comportement très différent du liquide surfondu vis-à-vis des variétés cristallines auxquelles ils donnent naissance, il était interessant de les comparer.

Cette différence peut être illustrée par les courbes de fusion, enregistrées successivement (fig.1a), de deux échantillons de tristéarine identiques, mais conditionnés simultanément dans les deux cellules d'un D.S.C. selon les processus 1 et 2 de la fig.1b. Les deux échantillons, le premier de liquide en surfusion, le second de liquide α, subissent le même traitement thermique, au passage par α près. Le liquide α se transforme rapidement en β, alors que le liquide en surfusion donne plus lentement β´ comme les courbes de fusion le montrent. Nous avons cherché à savoir d'où provenait la différence entre ces deux liquides.

A- Transitions consécutives à la fusion d'α -Comparaison liquide surfondu-liquide α

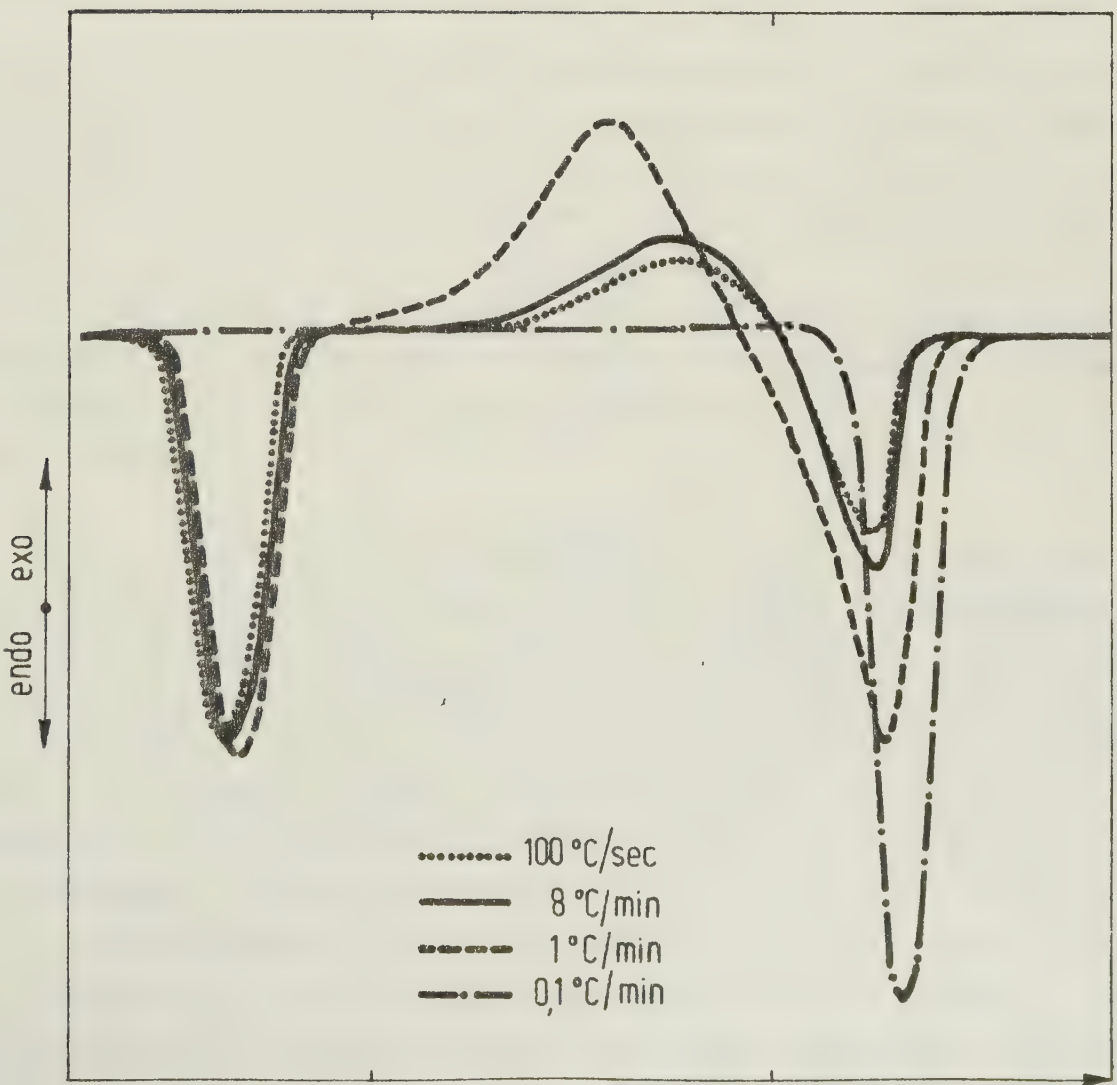
Nous avons déterminé par D.S.C., pour les triglycérides saturés pairs de SSS à BBB, les enthalpies de cristallisation de α à partir du liquide surfondu, et de fusion de α pour donner le liquide α. Pour les triglycérides à acides gras plus courts, la fusion ne peut être enregistrée seule même à une vitesse de 32 deg./min., les transitions β et β´ intervenant immédiatement après la fusion de α. Les différences mesurées entre les enthalpies de fusion et de cristallisation sont très faibles, de l'ordre de l'écart type de mesure de ces enthalpies (1 pour cent), et ont été considérées comme non significatives. Nous pouvons néanmoins en déduire en se basant sur l'enthalpie de fusion moyenne des triglycérides envisagés que l'enthalpie théorique de transition du liquide surfondu au liquide α est probablement inférieure à 0,5 Kcal/mole.

Par ailleurs, l'enregistrement par D.S.C. à 64 deg/min du passage du liquide α au liquide stable ne fait apparaitre aucune manifestation thermique. Cette vitesse de chauffage très élevée a été choisie comme nous le verrons plus loin pour éviter la formation de variété β dont la fusion aurait perturbé cet enregistrement. L'absence d'événement thermique ne prouve pas que les deux liquides ont des "structures" voisines mais montre qu'ils sont énergétiquement très voisins.

Indices	S S S			B B B		
	θ	d°_{A}	I	θ	d°_{A}	I
001	0,94	46,9	120	0,78	56,6	70
002	1,88	23,5	1	1,57	28,1	1
003	2,84	15,5	20	2,35	18,8	10
004			< 1	-		-
005	4,73	9,34	2	3,92	11,27	1
006	5,67	7,80	1	-		-
007			< 1	-		-
008	7,58	5,84	1	-		-
200_S	11,75	3,78	T.F	11,66	3,81	T.F
110_S	10,50	4,22	F	10,50	4,22	F

Tableau I

Fig. 3

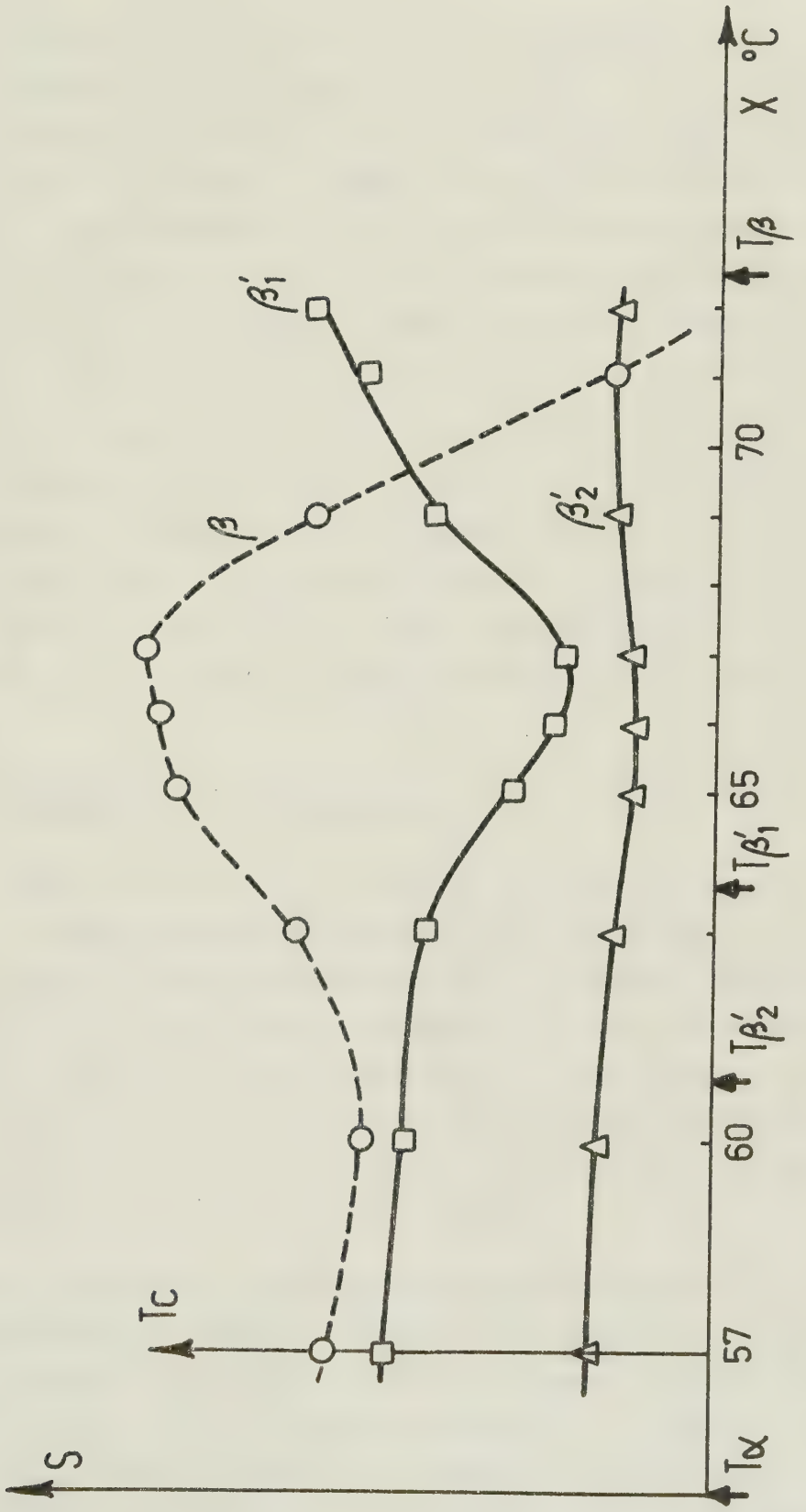


Pour étudier les stabilités relatives du liquide surfondu et du liquide α nous avons effectué, pour la tristéarine (SSS) deux séries d'enregistrement d'analyse thermique constituées d'un refroidissement à partir du liquide stable suivi du chauffage nécessaire pour revenir à ce liquide. Dans la première série (fig. 2), nous avons, après un refroidissement très rapide, environ 100 deg./sec., et reproductible, jusqu'à la température ambiante, fait varier la vitesse de chauffage de 1 à 32 deg/sec. On constate que les courbes de chauffage varient en fonction de la vitesse. Ceci indique que des transformations ont lieu pendant l'analyse . Le liquide instable α se transforme en différentes phases selon la vitesse de chauffage. Aux vitesses les plus élevées, ce liquide n'a plus le temps de se transformer en variété β, et α donne directement le liquide α qui donne lui-même le liquide stable. Nous avons récemment utilisé cette propriété pour mesurer les enthalpies de fusion d'α |[14]|. Aux vitesses moyennes on obtient plus ou moins de variété β. Si le liquide α est maintenu juste au dessus de la température de fusion de α, comme cela se produit pendant les chauffages lents (1 et 2 deg/min), il donne un mélange de β´ et β qui se transforme en β après la fusion de β´. Rappelons que seule, la résultante de ces dernières transitions est enregistrée.

Cette série d'enregistrements montre bien qu'il y a, dès la fusion de α, compétition entre les cinétiques de croissance des différentes formes polymorphiques. Cette compétition qui, nous l'avons vu, est très à l'avantage de β, a pour conséquence de limiter la réversibilité de la transformation α → liquide α. En effet, l'opération consistant à fondre puis à cristalliser α ne peut être répétée qu'un nombre limité de fois.Quand on enregistre par D.S.C. de tels cycles, on constate très rapidement une diminution de l'énergie des transitions due à la croissance de cristaux de β au détriment du liquide.

Dans la deuxième série Fig.3, nous avons fait varier la vitesse de refroidissement du liquide surfondu,en gardant la vitesse de chauffage constante, et suffisamment rapide pour limiter les transformations. On constate que les enregistrements des chauffages diffèrent en fonction de la vitesse de refroidissement. Comme les transformations sont très lentes dans l'état solide, on peut supposer qu'elles ont lieu dans l'état liquide surfondu.Ceci implique qu'elles se conservent au travers de l'état solide α pour donner des comportements différents aux liquides α. Il y aurait donc, en quelque sorte, un effet de mémoire. Celui-ci pourrait être dû à la présence de germes cristallins qui se seraient développés dans le liquide surfondu au cours du refroidissement. Les enregistrements de la fig.3 montrent que leur crois-

Fig. 4



sance est lente et ne peut pas de ce fait, être invoquée pour expliquer les différences de comportement entre les deux liquides.

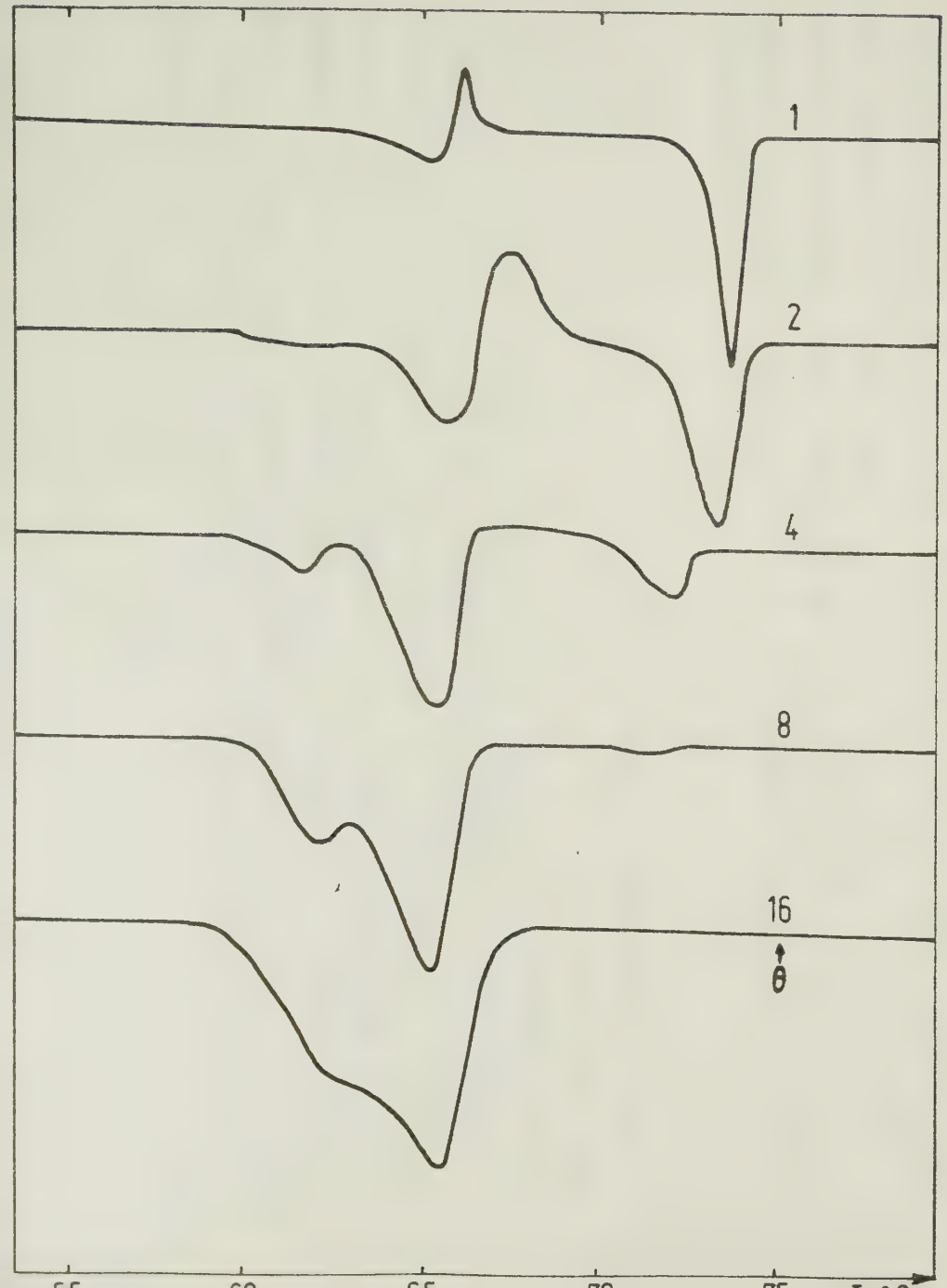
La température à laquelle le liquide α se retransforme en liquide stable a été déterminée par une mesure indirecte. Nous avons cherché la température à laquelle ce liquide perdait sa propriété de procristallinite β. Pour mettre en évidence la disparition de cette propriété, nous avons utilisé le conditionnement 3 de la Fig.1b. Il consiste, après un refroidissement très rapide du liquide stable toujours pour éviter au maximum la formation de germes, à porter pendant quelques instants le liquide α à diverses températures comprises entre 57°C et le point de fusion de β. Le liquide α est ensuite maintenu à 57°C le temps nécessaire à la cristallisation des différentes espèces. Celles-ci sont alors déterminées par fusion à 8 deg/min comme précédemment. A 57°C il y a compétition entre les cinétiques de cristallisation des différentes espèces. La figure 4 montre leurs proportions en fonction des températures auxquelles le liquide α a été porté. La quantité de β formée s'annule entre 68 et 71°C, on en déduit que 71°C constitue la limite supérieure de stabilité du liquide α.

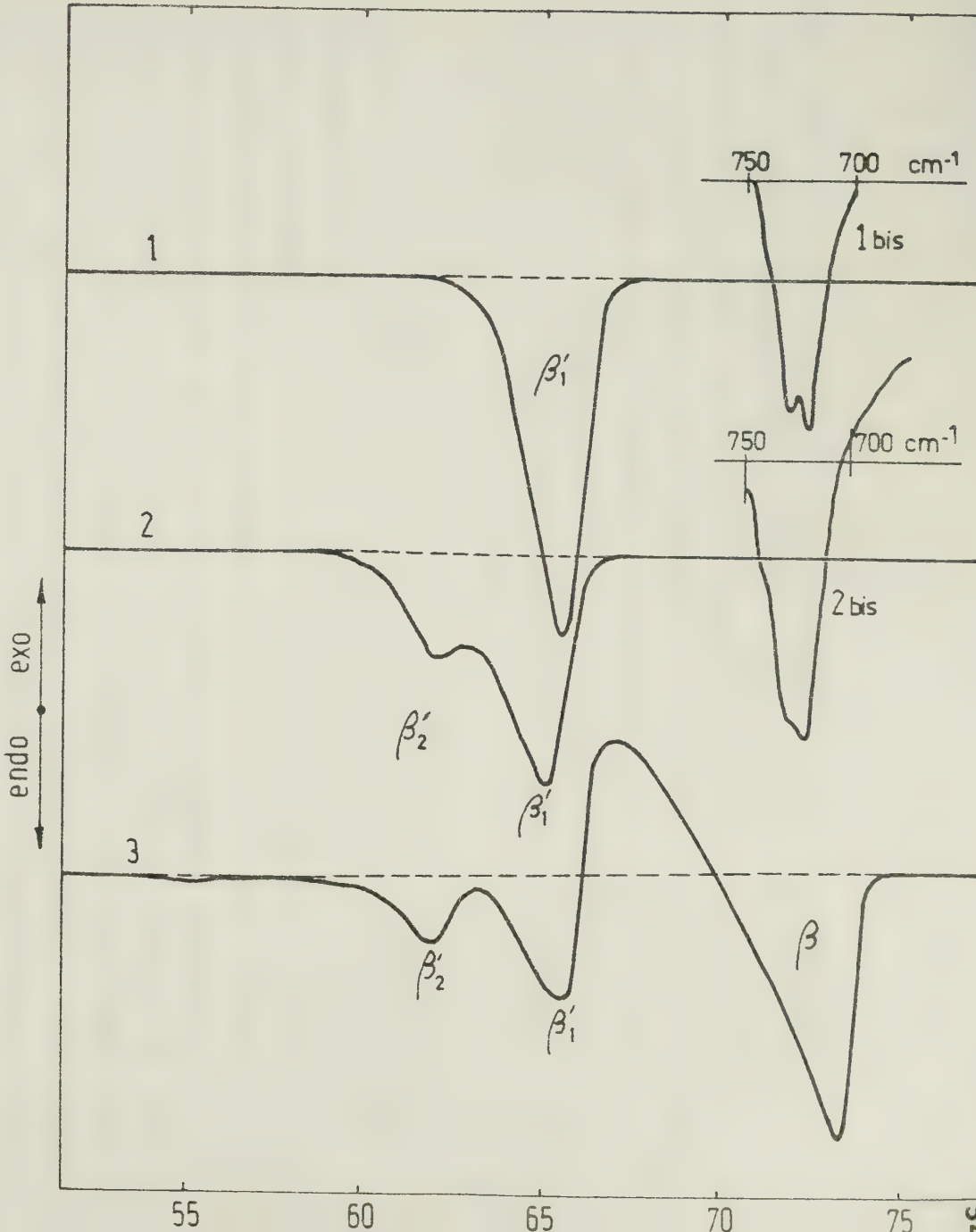
B- Transitions consécutives à la fusion de β´

La Fig.5 montre l'influence de la vitesse de chauffage, de 1 à 16 deg/min, sur les enregistrements des courbes de fusion de SSSβ´ en analyse thermique. On remarque d'une part que comme pour α, à grande vitesse de chauffage β´ peut fondre directement sans passer par β et d'autre part, que pour des vitesses moyennes le pic correspondant à la fusion de β´ se dédouble. Ce dédoublement que l'on n'observe pas à des vitesses plus faibles pouvait être attribué à la présence de deux variétés cristallines ou à un artefact reproductible dans ces enregistrements.

La présence d'une phase supplémentaire proposée par MALKIN |[1]| et nommée phase intermédiaire par HOERR |[17]| avait fait l'objet de vives contradictions dans le passé |[2]|. Mais cette variété n'apparait que dans le polymorphisme des mélanges ou des triglycérides impurs |[18]|, ce qui n'est pas le cas ici. De plus comme elle fond à une température intermédiaire entre β´ et β et semble posséder des raies de diffraction X caractéristiques de la sous-cellule O// |[19]|, elle ne peut être confondue avec aucun des deux pics observés. Plus récemment HAGEMANN |[20]| avait à nouveau montré par microcalorimétrie la présence de deux variétés β´ pour les triglycérides de

Fig.6


1
2
4
8
16
θ


750
700 cm-1
1 bis
1
β'1
750
700 cm-1
2
2 bis
endo
exo
β'2
β'1
3
β'2
β'1
β
55
60
65
70
75

PPP à BBB, mais elle n'avait pas été confirmée depuis [21] et l'existence d'une variété β' pour SSS avait même été mise en doute [22]. La confusion possible avec la phase intermédiaire de HOERR, le fait que ce dédoublement de pic en analyse thermique ne soit observable qu'à certaines vitesses de chauffage et que ces deux variétés n'aient pas été observées seules a pu faire douter de leur existence. La superposition d'un pic de recristallisation sur un pic de fusion pouvant conduire aux mêmes enregistrements, nous avons cherché pour lever le doute à isoler ces deux variétés.

Si les triglycérides sont très purs, il est déjà assez difficile d'obtenir les deux formes β' seules [15,18], aussi il n'a pas été possible de les isoler simplement en faisant varier les conditions d'obtention. La variété la plus stable thermiquement, notée β'_1 en accord avec la classification de LARSSON [19], a été obtenu pure par le conditionnement 4 de la fig.1b. Celui-ci consiste, après obtention du mélange des deux variétés β' dans les conditions habituelles, à éliminer par fusion la variété la plus labile β'_2. Le liquide résultant de cette fusion est alors remis dans les conditions d'obtention de ces deux formes cristallines de façon à permettre le développement de la plus stable. Il semble que deux fusions suffisent pour éliminer la variété β'_2. La figure 6 montre les endothermes de fusion du mélange des deux formes β' et de β'_1 pure. Ceci confirme l'hypothèse de HAGEMANN d'existence de deux formes cristallines β'. L'enthalpie de fusion de β'_1 a été trouvée égale à 36,8 Kcal/Mole de SSS. Par comparaison et différence avec l'enthalpie de fusion globale du mélange des deux variétés, l'enthalpie de fusion de β'_2 a pu être évaluée approximativement à 30 Kcal/Mole.

En utilisant le conditionnement 4 de la figure 1b, nous avons pu obtenir en plusieurs opérations une quantité d'environ 100 mg de β'_1 pur que nous avons comparé à une quantité équivalente du mélange. Aux R.X. les diagrammes de diffraction de poudre de ces deux échantillons ne diffèrent pas notablement. Les principales raies observées sont reportées dans le tableau I. Celles des petites distances correspondent dans les deux cas à la sous-cellule β'. La faible proportion de β'_2 dans le mélange examiné n'a pas permis l'observation de deux grandes distances distinctes pour SSS. En I.R. le doublet correspondant à la bande de rotation plane des groupes méthylène (ROCKING), vers 720 cm^{-1} [15,23,24] et caractéristique de la sous-cellule β', est présent à la fois pour β'_1 et le mélange (Fig.6).

Sur les enregistrements de la fig.6 on remarque que les transitions $\beta_1' \rightarrow \beta$ et $\beta_2' \rightarrow \beta$ s'effectuent de manière monotropique, avec passage par un liquide, comme la transition $\alpha \rightarrow \beta$. Il était interessant de savoir si les liquides β_1' et β_2' ont des comportements particuliers comme le liquide α.

Nous venons de voir que le liquide β_2' peut se transformer en un mélange de β_1' et β_2'. C'est ce qui nous avait permis d'obtenir β_1' pure par éliminations successives de β_2'. Toujours par D.S.C., nous avons vérifié en maintenant ce liquide à 59°C, donc près de la température de fusion de β_2', jusqu'à complète cristallisation, puis en enregistrant la courbe de fusion, qu'il se transformait en β. La même expérience effectuée en refroidissant brusquement ce liquide montre qu'il peut aussi redonner α. Le liquide β_2' peut donc donner suivant les conditionnements auxquels il est soumis: le liquide stable, β, un mélange de β_1' et de β_2', ou α.

Les mêmes expériences ont été faites sur β_1' qui peut également donner les mêmes variétés. Les comportements des liquides β_1' et β_2' sont donc similaires à celui du liquide surfondu. Ils ne semblent pas présenter les mêmes particularités que le liquide α. Par contre, l'effet de mémoire constaté pour des germes de β conservés au travers du passage par α existe aussi pour les variétés β'. La Figure 6 montre les courbes de fusion de mélanges de β_1' et de β_2' contenant ou non des germes de β.

Pour la tripalmitine, la triarachidine et la tribehenine, deux variétés sont également observables. Pour chaque triglycéride le mélange $\beta_1' + \beta_2'$, et β_1' pure, ont été successivement isolés en suivant la même technique de conditionnement que précédemment. A noter que pour PPP, la quantité de β_2' est très faible par rapport à celle de β_1'.

Les enthalpies de fusion des différentes formes β_1' ont été mesurées directement par D.S.C. et sont reportées dans le tableau II. Elles sont probablement inférieures aux valeurs réelles car les raies de diffraction des rayons X sont relativement larges et traduisent de ce fait la présence de nombreuxdéfauts de la structure cristalline. Rappelons qu'il n'est pas possible de diminuer le nombre de ces défauts par un conditionnement thermique sans provoquer le passage même partiel à une forme thermodynamiquement plus stable. Les enthalpies de fusion des espèces β_2' ont été déduites des enthalpies des mélanges comme pour SSS. Les enthalpies de fusion des autres variétés polymorphiques qui avaient récemment

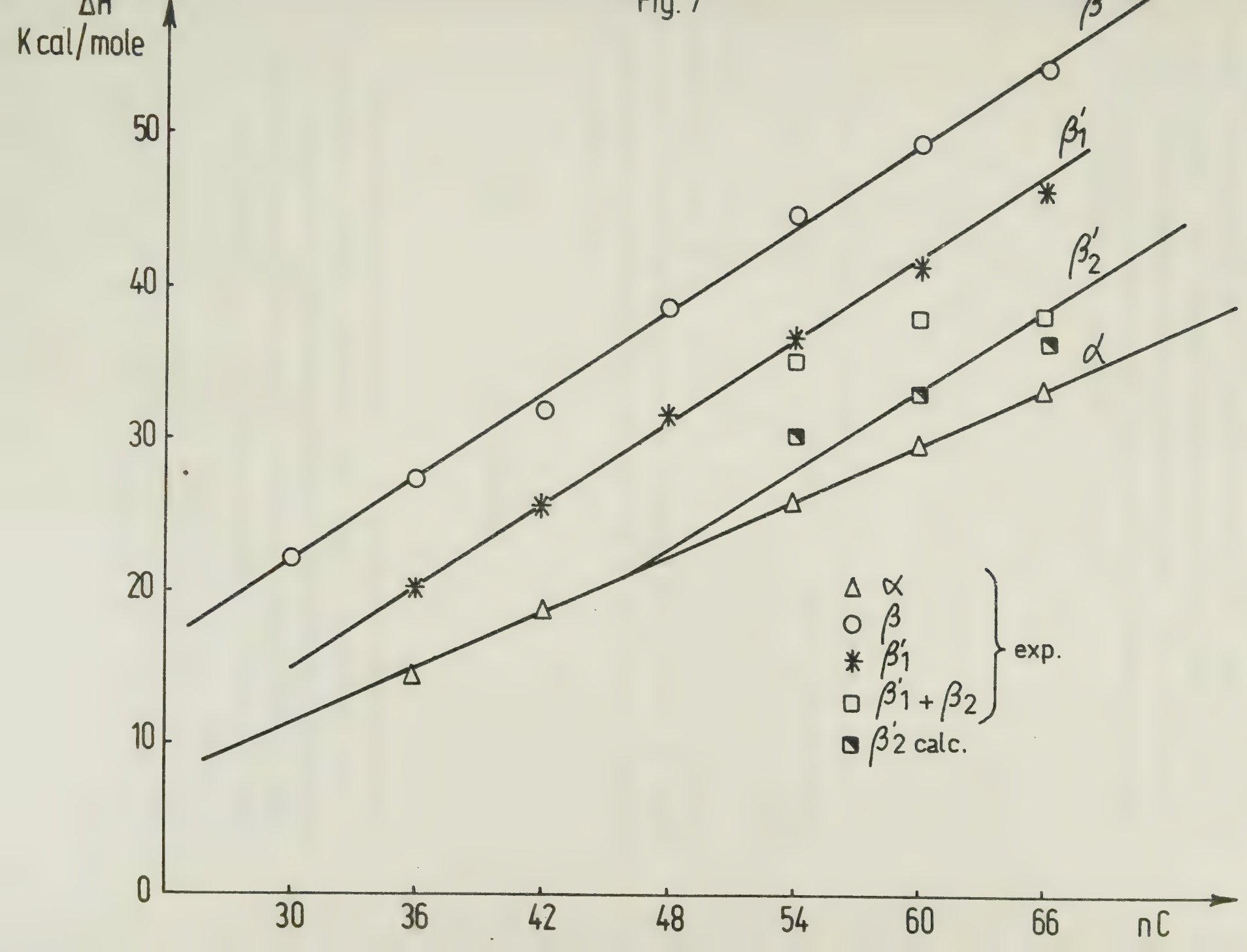

ΔH
K cal/mole
50
40
30
20
10
0
30
36
42
48
54
60
66
nC
β
β'1
β'2
α
Δ α
○ β
✱ β'1
□ β'1 + β2
◪ β'2 calc.
exp.

Fig. 7

été publiées |[14]|, ont été reportées également, ainsi que celles des homologues inférieurs MMM et LLL, afin de permettre leur comparaison. Nous avions montré dans cet article que les enthalpies de fusion des formes β_1' suivaient une loi linéaire avec le nombre d'atomes de carbone des chaînes. Les dernières valeurs obtenues pour les triglycérides de SSS à BBB sont en bon accord avec les valeurs déduites de la loi déterminée précédemment et ne modifient pas notablement les coefficients de cette loi.

$$\Delta H_f\ \beta_1' = 0{,}93\ n - 14{,}1 \text{ Kcal/mole}$$

Il est probable que les enthalpies de fusion des variétés β_2' suivent également une loi linéaire en fonction du nombre d'atomes de carbone des chaînes. L'imprécision des mesures indirectes des enthalpies de fusion des variétés β_2' est assez grande, de l'ordre de 10% et ne permet pas de calculer directement les coefficients de cette droite. Mais si l'on suppose que la sous-cellule cristalline de deux variétés β' est la même, ce qui semble raisonnable au vu des petites distances déduites des diagrammes de R.X. et que les enthalpies de fusion par groupement méthylène ne dépendent que du type de sous-cellule |[14]|on obtient la loi:

$$\Delta H_f\ \beta_2' = 0{,}93\ n - 22{,}4 \text{ Kcal/mole}$$

Toutes les enthalpies du tableau II et les droites correspondantes sont reportées sur la figure 7. Les points situés entre les droites des formes β_1' et β_2' correspondent à des mélanges de ces deux formes dans des proportions variant avec la distance de ces points aux droites. On remarque que les triglycérides ayant les chaînes les plus longues ont tendance à cristalliser dans la variété β_2' alors que ceux à chaîne courte cristallisent en β_1'. L'intersection de la droite représentant les enthalpies de fusion des variétés β_2' avec celle des formes α sur la fig.7 qui se situe entre 14 et 16 carbones semble confirmer l'hypothèse, faite sur la pente de l'équation 2. Elle explique pourquoi

l'on observe la variété β_2' que pour les triglycérides à chaînes les plus longues.

DISCUSSION

L'existence d'une certaine structuration dans les triglycérides liquides est connue depuis longtemps [25]. L'analyse des raies de diffraction des rayons X, obtenues à des températures proches du point de fusion de β, et correspondant aux petites et grandes distances réticulaires a permis plus récemment à LARSSON de supposer que les chaînes hydrocarbonées restent sensiblement parallèles entre elles et que le liquide conserve une organisation très proche de celle de l'état solide. De la largeur des raies des grandes distances il déduit que cette structuration existe dans des microdomaines d'environ 200 Å [26]. CALLAGHAN a confirmé depuis l'existence de cette structuration par des mesures de R.M.N. du carbone 13 sur la tristéarine liquide [27,28]. En calorimétrie, les valeurs anormalement faibles mesurées pour les enthalpies de fusion des triglycérides, en comparaison des valeurs obtenues pour les hydrocarbures équivalents ont permis de montrer que l'état liquide des triglycérides était encore plus structuré que celui des hydrocarbures [13]. Si les enthalpies de fusion des hydrocarbures correspondent à l'obtention d'un liquide où les chaînes paraffiniques restent sensiblement parallèles entre elles [29], celles des triglycérides correspondent en plus, schématiquement au maintien de la structure cristalline stable des groupes polaires et à l'équivalent de deux carbones de chaque chaîne [14]. Bien que l'arrangement des groupes polaires et des chaînes soit inconnu l'augmentation des distances interchaînes moyennes avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée [25], semble indiquer que les groupements méthylène sont plus structurés au voisinage des parties polaires qu'aux extrémités des chaînes.

Par ailleurs on sait que la transition α→β de SSS s'effectue avec passage par un liquide [9,16]. Il semble qu'il en soit de même pour les homologues. CALLAGHAN a montré que les temps de relaxation T_2 des carbones du groupe glycéryle de ce liquide étaient légèrement différents de ceux du liquide surfondu [30,31]. Il en a conclu que les structurations de ces liquides sont différentes et formule l'hypothèse de la présence de nucléi β dans le liquide α comme CHAPMAN avait proposé la présence de nucléi α dans le liquide surfondu.

Triglycérides	n	$\Delta H_{F\alpha}$ Kcal/mole	$\Delta H_{F\beta_2'}$ Kcal/mole	$\Delta H_{F\beta_1'}$ Kcal/mole	$\Delta H_{F\beta}$ Kcal/mole
LLL	36	14,4		18,4-20,4	27,3
MMM	42	18,8		22,3-25,7	32,3
PPP	48	22,3		31,2-31,6	39,0
SSS	54	26,1	30,27	36,8	45,0
AAA	60	29,8	33,2	41,8	49,6
BBB	66	33,5	36,6	46,7	54,7

Tableau II

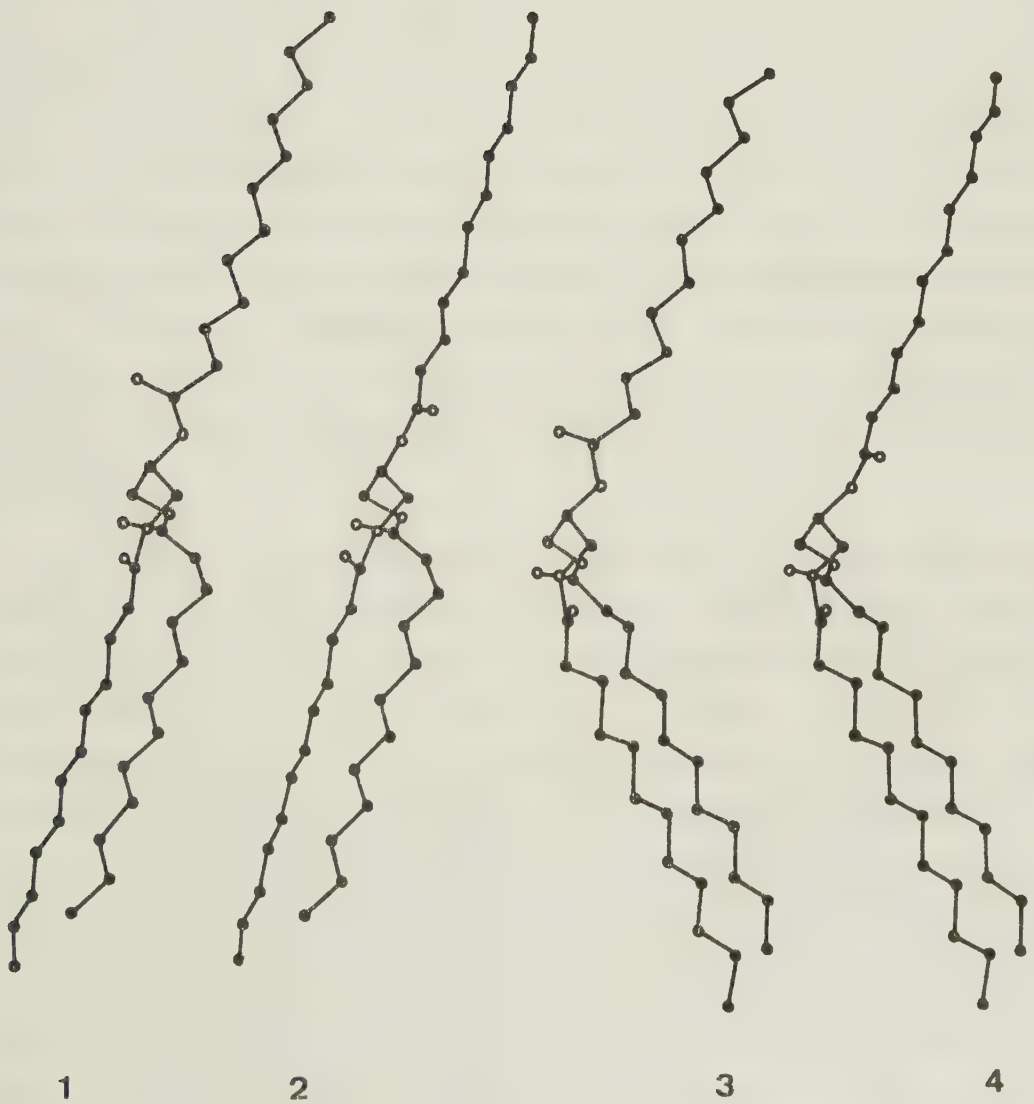


Fig. 8

La comparaison des variétés obtenues à partir du liquide α et du liquide en surfusion, nous a permis de confirmer l'existence de deux liquides différents. Nous pensons qu'une transformation structurale relativement stable doit intervenir pendant le passage par α. Pour se conserver à l'état liquide, celle-ci ne peut qu'intervenir dans la partie structurée du liquide donc, dans, ou au voisinage des groupes polaires. Ces observations sont en accord avec celles de CALLAGHAN qui constate que les principales différences entre les deux liquides se situent au niveau des carbones primaires du groupe glycérile. Par ailleurs nous avons montré par une autre méthode thermique indirecte que cette modification structurale du liquide α devait être stable jusqu'à quelques degrés en dessous du point de fusion de β. A cette température, une transition irréversible liq.liq parait intervenir dans le sens liquide surfondu → liquide α. CALLAGHAN obtient par R.M.N. |30|, une température de transition un peu supérieure à celle déterminée par D.S.C. (73 contre ≈70°C) Nous pensons que ce léger désaccord est à imputer à l'utilisation de méthodes de mesure différentes. Cette transition, bien que probablement de premier ordre, ne donne pas de manifestation thermique mesurable dans les conditions que nous avons utilisées. Nous avons déduit de cette absence et de la comparaison des enthalpies de cristallisation et de fusion d'α qu'elle devait néanmoins être inférieure à 0,5 Kcal/mole. Nous pouvons remarquer que si cette transition est relativement peu énergétique, l'énergie d'activation nécessaire pour passer de la structure du liquide α à la structure du liquide surfondu doit être plus importante, le liquide α montrant une certaine stabilité thermique.

Des nucléi des variétés les plus stables β et β´ prennent naissance assez rapidement et se développent dans les deux liquides instables. Nous avons pu montrer qu'un effet de mémoire dû à la présence de nucléi β, issus du liquide surfondu, pouvait avoir lieu dans le liquide α par-delà la cristallisation et la fusion de α. Le rôle favorable joué par ces nucléi dans le développement ultérieur des variétés plus stables a été également mis en évidence. Il faut remarquer qu'un effet de mémoire de ce type ne peut avoir lieu que dans des composés monotropiques comme les triglycérides car il est nécessaire que les cristallites formés soient plus stables que la variété cristalline qu'ils traversent. Nous pensons qu'il serait possible de quantifier les effets de nucléation et de croissance par des méthodes calorimétriques indirectes dérivées de celles que nous avons utilisées ici. Cela permettrait peut être de comprendre pourquoi à la température de fusion de α on obtient des variétés β´ plutôt que β

L'utilisation de vitesses de refroidissement très rapides dans les conditionnements que nous avons utilisés nous a permis d'éviter la formation de ces nucléi . Nous pouvons donc dire que la transformation de la structure du liquide constatée après passage par α est sans doute indépendante de l'effet de mémoire et de la présence de nucléi .

Quant aux différences de comportement des deux liquides vis-à-vis des variétés cristallines auxquelles ils donnent naissance, il est probable que la différence d'arrangement des carbones du glycérol doit se faire sentir au niveau du, et donc des, premiers carbones des chaînes, induisant des contraintes dans la relative mobilité de celles-ci dans le liquide. Ces contraintes modifient les vitesses de formation des essaims cristallins et favorisent le développement d'une variété au détriment de l'autre. Cet effet est particulièrement sensible aux températures où il y a compétition entre β et β' et particulièrement juste au dessus du point de fusion de α.

Par ailleurs, aucun doute ne peut subsister quant à l'existence de deux formes β' pour les triglycérides de PPP à BBB. En effet, l'analyse par D.S.C. montre clairement la présence de deux variétés pour tous ces composés. Leurs mélanges ont même pû être comparés aux variétés β_1' obtenues pures. Pour tous ces échantillons, la diffraction des rayons X et l'absorption I.R. présentent les raies de la sous-cellule O $\perp$, caractéristique des formes β', et elles seules. De plus, toutes les enthalpies de fusion déterminées par D.S.C. confirment bien l'existence de ces deux phases. Leurs proportions respectives varient avec les composés considérés: PPP donne une forte proportion de β_1' pour peu de β_2', à l'inverse de BBB. La faculté des triglycérides à cristalliser sous différentes variétés β' suivant la longueur des chaînes hydrocarbonées n'est d'ailleurs pas unique; elle a déjà été rencontrée pour les hydrocarbures [32].

Malheureusement, peu de renseignements sur les structures ont pû être déduits des diagrammes de R.X. Ceci n'est pas très surprenant: il s'agit d'une part de diagrammes de diffraction de poudre, et d'autre part de variétés instables, obtenues thermiquement de surcroit.Les petites distances correspondent à la sous-cellule O$\perp$. La différence entre les grandes distances de β_1' de SSS et BBB, respectivement 46,5 et 56,34 Å permet néanmoins de calculer approximativement l'angle formé par les chaînes hydrocarbonées et les plans méthyl terminaux. En prenant la valeur, calculée par SKAU [33], de 1,27 Å

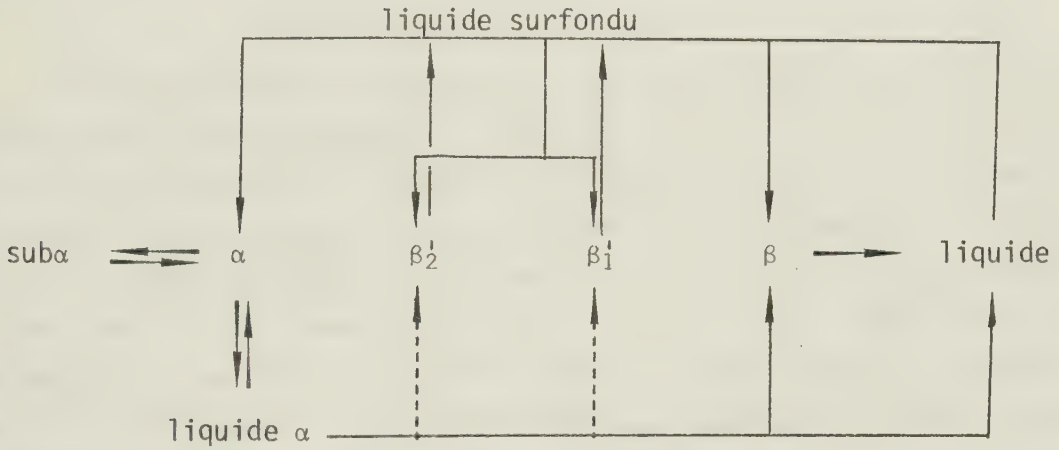
pour l'allongement moyen des chaînes hydrocarbonées par carbone, on obtient 75 degrés pour cet angle (à noter qu'une incertitude de 0,1 Å sur les grandes distances se traduit par une incertitude de 5 degrés sur cet angle).

Il est possible que l'ébauche de structure à 4 longueurs de chaîne avec changement de direction des chaînes au niveau des groupes polaires proposée par LARSSON |[8]| pour la forme β´ des triglycérides, et reprise par LUTTON |[34]|, s'applique à l'une des variétés β´. Toutefois il faut remarquer que cette proposition est basée sur la détermination du groupe spatial d'un monocristal de triundécanoine. Or l'alternance des grandes distances entre les composés pairs et impairs et des différences dans leur comportement thermique |[35,36]| montrent qu'il serait hasardeux de vouloir déduire la structure des variétés β´ paires de celle d'une variété impaire. En l'absence de données complémentaires, nous ne pouvons que supposer que les deux structures sont à choisir parmi 4 possibles, les deux proposées par HAGEMANN, celle proposée par LARSSON et une structure dérivée des trois précedentes. Celles-ci sont reportées Fig.8. Une étude comparative des bandes I.R. et Raman ou de diffraction électronique permettrait peut être de lever une partie de cette indétermination. De même, l'étude des homologues supérieurs qui doivent en principe présenter les deux variétés β´ pures pourrait être interessante.

D'un autre côté, les conditions expérimentales dans lesquelles le diagramme binaire des variétés instables β´ de SSS et de PSP avait été obtenu, ne permettaient pas d'observer la présence de ces deux variétés |[13]|. Il est possible qu'à la lumière de ces nouvelles observations, on puisse expliquer en reétudiant partiellement celui-ci l'existence d'un grand domaine de solution solide de PSP dans SSS.

La transition β´→β de la triundécanoine étudiée par LARSSON, est probablement presque instantannée, comme toutes celles des triglycérides à chaînes courtes. Contrairement à LARSSON, nous pensons que cette transition doit cependant s'effectuer, avec passage par un liquide instable, comme celles des homologues supérieurs que nous avons étudiés. Pour modéliser le comportement thermique des liquides issus de la fusion des variétés β´ de ces derniers, nous avons déterminé celui des liquides β_1' et β_2' de la tristéarine. Il semble qu'ils ne présentent pas les mêmes particularités que le liquide α et se comporteraient plutôt comme le liquide surfondu. Il est probable que l'on peut extrapoler ce résultat aux homologues supérieurs et inférieurs.

A notre connaissance, les différentes descriptions du polymorphisme des triglycérides reportées dans la littérature, font rarement état des transitions solide-solide, mais les représentent comme des transitions directes irréversibles (voir introduction). Nous pensons pour notre part que, en toute rigueur, cette description doit faire intervenir le passage par des liquides et tout particulièrement par le liquide α. Dans l'hypothèse où les liquides β´ ne sont pas différents du liquide surfondu et en maintenant la transition réversible du second ordre α→subα pour une meilleure compréhension malgré les recommandations de LARSSON, nous proposons le schéma suivant pour la description du polymorphisme des triglycérides de PPP à BBB.



CONCLUSION

L'étude des transitions entre les composés à longues chaînes est souvent délaissée à cause des difficultés qu'elle présente, au profit de la description des variétés polymorphiques. Il en est ainsi des transitions des triglycérides saturés pairs. Dans cette étude, la tristéarine a été prise comme modèle et l'analyse thermique par D.S.C. comme méthode d'étude principale. Nous avons pu montrer ainsi que toutes les transitions irréversibles décrites habituellement s'effectuaient avec passage par des liquides instables. Les comportements thermiques de ces liquides ont été étudiés et comparés par des méthodes indirectes et originales. Nous avons montré et ceci confirme de récentes observations de R.M.N. du carbone 13, que le comportement thermique du liquide issu de la fusion de α est particulier. Ce liquide, qui est pro-cristallin β, possède probablement une conformation des carbones du glycérol différente de celle des autres liquides.

Nous avons constaté qu'un effet de mémoire dû probablement à la formation dans le liquide surfondu de nuclei des phases les plus stables, existait au travers du passage par α. Les conditionnements utilisés dans cette étude ont

permis de montrer que cet effet était indépendant des propriétés particulières de ce liquide. Nous avons pu mesurer, toujours par une méthode thermique indirecte, la température à laquelle ce liquide éminemment instable, redonne par chauffage rapide le liquide surfondu. Mais nous n'avons observé à cette température, située en dessous du point de fusion de β, aucune manifestation thermique mesurable. La quasi absence de différence entre les enthalpies de cristallisation et de fusion de α confirme que cette transition est certainement peu énergétique et renforce l'hypothèse d'une modification mineure mais stable, de conformation ou d'arrangement des groupes polaires. Celle-ci favoriserait la formation de nuclei β et donc la forme β au détriment de celle de β´.

A l'occasion de cette étude sur les transitions, nous avons constaté l'existence de deux variétés β´, pour les triglycérides pairs de la tripalmitine à la tribéhénine. La présence d'une seconde variété β´ ayant été plusieurs fois annoncée et démentie dans la littérature pour le polymorphisme de ces composés, nous nous sommes attachés à montrer son existence, en tentant de l'isoler. Nous avons ainsi réussi à obtenir pures, pour tous ces composés, les variétés β´ les plus stables thermiquement. La présence d'un doublet correspondant à la bande de rotation plane des groupes méthylène (rocking) et caractéristique des sous-cellules O ⊥ a été établie. Malheureusement, les spectres de diffraction des rayons X de ces variétés instables enregistrées sur des poudres, et sur des cristaux obtenus de surcroit par un conditionnement thermique, se révèlent peu exploitables et ne permettent pas de différencier les deux variétés de β´ d'un même composé.

Les mesures calorimétriques des enthalpies de fusion de variétés β´ stables pures ont pu être effectuées sans transformation en forme β. Leur comparaison avec les enthalpies de fusion des mélanges β´ a permis, en évaluant les proportions respectives de ces phases, de déterminer approximativement celles des formes β´ instables. Il s'est avéré que toutes ces enthalpies suivaient des lois linéaires en fonction du nombre d'atomes de carbone des chaînes, comme cela avait déjà été observé précédemment pour les autres formes polymorphiques. La position de l'intersection de la droite représentant les enthalpies des variétés β´ les moins stables avec celle des formes α peut expliquer que l'on n'observe plus la variété β´ la moins stable pour les triglycérides à chaînes inférieures ou égales à 14 carbones. Des modèles de structure sont proposés pour les variétés β´.

LÉGENDES DES FIGURES

Fig 1 a) Courbes de D.S.C. de fusion à 8 deg/min de deux échantillons identiques (1,14 mg chaque) de SSS conditionnés selon les processus 1 et 2 de la Fig 1b.

b) Diagrammes des conditionnements utilisés pour SSS (température T en °C en fonction du tempsten minutes). La vitesse d'enregistrement des fusions θ est de 8 deg/min. T_α, $T_{\beta'_1}$, $T_{\beta'_2}$ et T_β sont les températures de fusion respectives de α, β'_1, β'_2 et β.

Fig 2 Courbe de D.S.C. de fusion à différentes vitesses (θ = 1 à 32 deg/min) d'un même échantillon de SSS refroidi brutalement de 100°C à l'ambiante.

Fig 3 Courbes de D.S.C. de fusion à 8 deg/min d'un même échantillon de SSS refroidi à des vitesses différentes de 0,1 deg/min à 100 deg/sec.

Fig 4 Surfaces S des pics de fusion des différentes formes cristallines β'_1, β'_2, β à 8 deg/min d'un même échantillon de SSS conditionné suivant le processus 3 de la Fig 1b en fonction des températures X auxquelles le liquide α a été porté avant leurscristallisationsà T_C = 57°C. T_α, $T_{\beta'_1}$, $T_{\beta'_2}$ et T_β sont les températures respectives de fusion de α, β'_1, β'_2 et β.

Fig 5 Courbes de D.S.C. de fusion à différentes vitesses d'un échantillon de SSS conditionné selon le processus 1 de la Fig 1b, en un mélange de β'_1 et de β'_2.

Fig 6 1,2 – Courbes de D.S.C. de fusion à 8 deg/min d'un échantillon de SSS conditionné respectivement selon les processus 4 et 1 de la Fig 1b,
3 – identique à 2 mais avec traces de α qui se transformenten β et provoquentla cristallisation de β.
1 bis et 2 bis, parties du spectre I.R. des échantillons 1 et 2

Fig 7 Enthalpies de fusion des différentes variétés en fonction du nombre d'atomes de carbone des chaînes.

Fig 8 Structures schématiques des 4 formes β' possibles pour les triglycérides à chaîne à 16 carbones et plus. Les chaînes ont été représentées avec un nombre d'atomes de carbone réduit à 12.
1,2 selon |[20]|, 3 selon |[8]| et 4 déduite des 3 précédentes.

BIBLIOGRAPHIE

1- C.CLARKSON and T.MALKIN, J. Chem. Soc., (1934) 666
2- E.S. LUTTON, J. Am. Oil Chem. Soc., 27 (1950) 276
3- K.LARSSON, Ark. Kemi, 23 (1964) 35
4- A.E.BAILEY, Melting and solidification of fats, Interscience Pub. Inc., New York, 1950
5- C.W. HOERR and F.R. PAULICKA, J. Am. Oil Chem. Soc., 45 (1968) 793
6- S. DE JONG and T.C. VAN SOEST, Acta Cryst., B34 (1978) 276
7- D. VON PRECHT, Fette Seifen Anstrich., 81 (1979) 227
8- K.LARSSON, Chemica Scripta, 1 (1971) 21
9- E.M.BARRALL and J.C.GUFFY, Ordered Fluids and Liquids Crystals, Advances in chemistry Series, Ed. Am. Chem. Soc., Washington D.C. 1967, chap.1
10- J.H.WHITTAM and L.ROSANO, J. Am. Oil Chem. Soc., 52 (1975) 128
11- Y.V. MNYUKH and N.A. PANFILOVA, J. Phys. Chem. Solids, 34 (1973) 159
12- B.EWEN, G.R.STROBL and D.RICHTER, Faraday Discussions of the Chem. Soc. N°69, Phase Transitions in Molecular Solids, 1980
13- M.OLLIVON and R.PERRON, Chem. Phys. Lipids, 25 (1979) 395
14- M.OLLIVON and R.PERRON, Thermochim. Acta, In press.
15- D.CHAPMAN, The structure of Lipids, Methuen and Co Ltd., London,1965
16- R.PERRON, J.PETIT and A.MATHIEU, Chem. Phys. Lipids, 3 (1969) 11
17- C.W.HOERR, J. Am. Oil Chem. Soc., 37 (1960) 539
18- C.W.HOERR, J. Am. Oil Chem. Soc., 41 (1964) 4
19- K.LARSSON, Acta Chem. Scand., 20 (1966) 2255
20- J.W.HAGEMANN and W.H.TALLENT, J. Am. Oil Chem. Soc., 49 (1972) 118
21- M.S.GRAY and N.V.LOVEGREN, J. Am. Oil Chem. Soc., 55 (1978) 601
22-N.V.LOVEGREN and M.S.GRAY, J. Am. Oil Chem. Soc., 55 (1978) 310
23- S.PARKASH and J.M.V.BLANCHARD, Spectrochim. Acta, 31A (1975) 951
24- W.G. DE RUIG, Applied Spectroscopy, 31 (1977) 122
25- J.J.TRILLAT, J. Chim. Phys., 27 (1930) 38
26- K.LARSSON, Fette Seifen Anstrich., 74 (1972) 136
27- P.T.CALLAGHAN, Chem. Phys. Lipids, 19 (1977) 56
28- P.T.CALLAGHAN, Chem. Phys. Lipids, 23 (1979) 133
29- M.G.BROADHURST, J. Res. Nat. Bur. Stand., 66A (1962) 241
30- P.T.CALLAGHAN, J. Chem. Phys., 67 (1977) 4773
31- P.T.CALLAGHAN, Chem. Phys. Lipids, 27 (1980) 49
32- A.I. KITAIGORODSKY, Molecular Crystals and Molecules, Acad. Press New York, 1973, p 53

33- E.L.SKAU, J. Am. Oil Chem. Soc., 50 (1973) 245
34- E.S.LUTTON, J. Am. Oil Chem. Soc., 49 (1972) 1
35- E.S.LUTTON and A.J.FEHL, Lipids, 5 (1971) 90
36- K.LARSSON, J. Am. Oil Chem. Soc., 43 (1966) 559

CHAPITRE III

STRUCTURE DES VARIETES STABLES β DES TRIGLYCERIDES SATURES PAIRS.

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié principalement les variétés instables et leurs transitions. Nous avons constaté que les différences entre les stabilités relatives des variétés β' et β étaient faibles et ceci d'autant plus que la chaîne hydrocarbonée était plus longue. Probablement parce que les arrangements des groupes polaires et des plans des méthyles terminaux des variétés à sous-cellule β donnent plus facilement des structures compactes que ceux de β', la variété stable possède généralement la sous-cellule β, mais ce n'est pas toujours le cas, notamment dans les mélanges. Dans ce chapitre et dans la deuxième partie, seules les variétés β et β' seront considérées.

LUTTON avait remarqué que les petites distances des formes β variaient légèrement d'un triglycéride mixte ou homogène à l'autre |[30]|. Après les avoir classées en deux catégories, il supposa que l'on pouvait les relier à deux types d'organisation des groupes méthyles terminaux. A l'aide de constructions réalisées en allongeant les chaînes des acides gras des deux seules structures connues, il a imaginé deux sortes d'arrangements en terrasse pour décrire les "plans" de séparation des strates, leur emboîtement d'une strate à l'autre permettant d'obtenir des structures compactes. La "largeur" de chaque terrasse correspond à l'un des petits côtés de la maille principale, donc à la juxtaposition des groupes terminaux de trois chaînes voisines (voir figure 1).

Cette hypothèse a été reprise récemment par FREDE |[31]| puis par DE JONG |[32]|. Ce dernier a étendu les conceptions de LUTTON en déterminant jusqu'à neuf types de terrasses possibles, notées A à I, pour les formes β des triglycérides. Il a montré que la plupart des triglycérides pouvaient adopter plusieurs structures compactes, souvent deux parfois trois, correspondant à des terrasses différentes, mais que dans la majorité des cas, on n'observait que la plus stable. Dans ces structures, les positions relatives des atomes des chaînes voisines sont définies à des translations de sous-cellule près.

En utilisant ces hypothèses et afin d'utiliser au maximum les données fournies par les diagrammes de diffraction X de poudre, tout en essayant de comprendre la distribution assez bizarre des intensités des raies

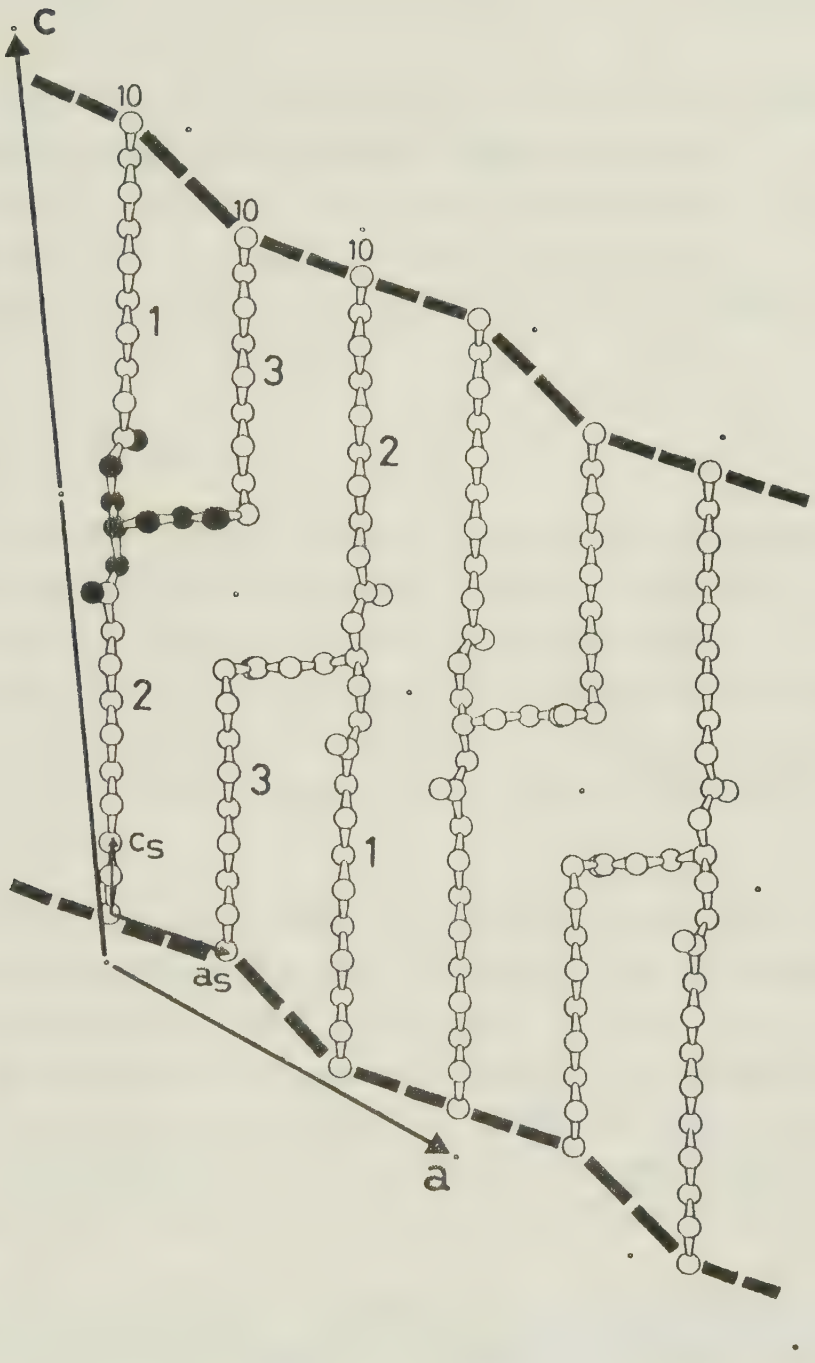


Figure 1 : Arrangements en terrasses des groupes methyle terminaux selon |[32]|
a,c - arêtes de la maille principale
a_s,c_s - - - sous-cellule ($b=b_s$)

des grandes distances, en fonction des ordres, nous avons cherché dans ce chapitre à calculer les intensités des raies correspondant à quelques unes de ces structures et à les comparer à celles observées.

Pour cela, nous avons utilisé les relations fournies par DE JONG |[32]|, qui relient, pour les différentes types de terrasse, les vecteurs unitaires de la maille principale à ceux de la sous-cellule, et réciproquement. Nous sommes partis de l'ensemble des coordonnées atomiques de la tricaprine déterminées avec précision par JENSEN |[27]| (celles données par LARSSON |[28]| n'étant pas aussi complètes).

Principe du calcul.

Les intensités des raies 00L qui sont les principales raies observées en diffraction X ont été obtenues à partir des facteurs de structures et corrigées des facteurs de LORENTZ et de polarisation |[88]|. Les facteurs de structure sont calculés à partir de l'ensemble des coordonnées des atomes dans la maille principale, elles-mêmes obtenues en ajoutant à celles des atomes de la tricaprine, celles des atomes correspondant à l'allongement des chaînes.

Le calcul est simplifié en évaluant l'ensemble des coordonnées des atomes des différents composés par rapport à une sous-cellule de base plutôt que par rapport à la maille principale. En effet, dans le réseau paraffinique, les positions des atomes des sous-cellules voisines peuvent être déduites de celles de la sous-cellule de base par simple translation. L'allongement des chaînes consiste alors à ajouter des valeurs entières à ces coordonnées par rapport à l'axe c (axe // à l'axe des chaînes).

Nous avons supposé évidemment que tous ces composés adoptaient l'arrangement 2L, de groupe spatial P $\bar{1}$ comme la tricaprine, donc centrosymétrique. De ce fait, nous n'avons déterminé que la moitié des coordonnées; l'autre moitié étant facilement déductible de celles de la première.

Le calcul complet a été effectué en deux parties qui sont l'établissement d'un fichier et le calcul des intensités proprement dites.

Etablissement du fichier "COORDS".

Le fichier, nommé "COORDS", qui sert de base à tous les calculs ultérieurs, rassemble les 101 matrices des coordonnées atomiques de la tricaprine. Les coefficients x_s, y_s, z_s de chacune d'elles ont été obtenus à partir des coordonnées x', y', z' (matrice P') relatives aux vecteurs unitaires a', b', c' par un petit programme utilisant les relations ci-dessous.

JENSEN et DE JONG n'ayant pas utilisé les mêmes mailles principales, la matrice A permet de passer de la matrice des vecteurs de base V'_p choisis par JENSEN, pour la tricaprine, à la matrice V_p correspondante de DE JONG :

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

V'_p — A — V_p

maille principale de Jensen — maille principale de De Jong

De même, la matrice B permet de passer de cette dernière à celle des vecteurs de base de la sous-cellule Vs :

$$V_p = \begin{pmatrix} 3 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -0,57 & 0,51 & 12,4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_s \\ b_s \\ c_s \end{pmatrix}$$

B — V_s

sous-cellule de DE JONG

On passe donc de la matrice P' des coordonnées d'un atome quelconque dans la maille principale de JENSEN, à la matrice S correspondante dans la sous-cellule, par le produit de matrices :

$$S = P' \,.\, A \,.\, B$$

ce qui donne :

$$x_s = -3y' + 2,43z'$$
$$y_s = x' - y' - 0,49z'$$
$$z_s = y' + 11,4z'$$

Programme de calcul des INTensités des raies 00L

Le programme BASIC principal nommé "INTØØL", reproduit à l'annexe 3 permet de calculer les intensités et les intensités relatives des raies 00L correspondant aux grandes distances de la maille principale de la variété β de tous les triglycérides mixtes ou homogènes des acides gras pairs de C10 à C26.

Ce programme calcule, dans une première partie, à l'aide du fichier COORDS et pour chaque composé l'ensemble des nouvelles matrices S des coordonnées atomiques par rapport à une nouvelle sous-cellule de référence. Ces nouvelles coordonnées sont nommées x', y' et z' (matrice S').

Les nouvelles coordonnées des atomes déjà présents dans la tricaprine sont obtenues en ajoutant les décalages d'origine D_1, D_2 et D_3. Les coordonnées des atomes supplémentaires ont été déduites de celles des atomes de chaînes de la tricaprine en ajoutant une unité à z' à chaque augmentation de deux carbones (équivalent sur l'axe c de l'ajout d'une sous-cellule). En effet, les atomes de carbone des chaînes sont alignés sur 2 droites parallèles à l'exception des deux premiers carbones en partant du carbonyle car les valeurs de leurs coordonnées z_s suivent des lois linéaires en fonction de leur position relative sur les chaînes. Toutes les nouvelles valeurs sont rangées dans le fichier COORD1.

La matrice C déterminée au début du programme pour chaque composé permet de convertir les données du fichier COORD1 en coordonnées calculées par rapport à une maille principale :

$$C = \begin{pmatrix} 3 & 0 & t \\ 0 & 1 & 0 \\ k+0,43 & 0,51 & k_1+0,14t+\frac{r+2,54}{2} \end{pmatrix}^{-1} = B^{-1}$$

C est la matrice inverse de B', dans laquelle trois coefficients dépendent de la longueur des chaînes et du type de "plans terminaux" considérés. Cette matrice est déduite des relations calculées par DE JONG. La matrice B utilisée plus haut n'est autre que la matrice B' de la tricaprine.

Dans la deuxième partie, les valeurs des facteurs de structures F sont calculés à partir de l'ensemble de ces nouvelles coordonnées à l'aide de la relation classique :

$$|F_{hkl}| = \left[\left[\sum_{i=1}^{n} f_i \cos 2\pi(hx+ky+lz) \right]^2 + \left[\sum_{i=1}^{n} f_i \sin 2\pi(hx+ky+lz) \right]^2 \right]^{1/2}$$

Les intensités I sont elles-mêmes calculées à l'aide de la relation suivante dans laquelle sont incluses les corrections dues aux facteurs de LORENTZ et de polarisation |[88]| :

$$I = m \left(1 + \cos^2 2\theta \,/\, \sin^2 \theta . \cos \theta \right) . |F_{hkl}|^2$$

θ est l'angle de diffraction de l'angle considérée

m est la constante liée à l'appareil qui disparait dans le calcul des intensités relatives

Les facteurs de diffusion f du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène variant avec l'angle de diffraction sont donnés par les tables |[89]|. A des fins d'interpolation entre les valeurs données par ces tables, nous avons utilisé une loi d'approximation du deuxième degré donnant ces facteurs aux petits angles considérés, à moins de 0,5% :

$$fi = Zi - (ai \sin \theta/\lambda)^2$$

avec fi, facteur de diffusion de l'atome considéré

Zi, nombre d'électrons par atome

ai, coefficient déterminé à partir des tables :

a = 4,36 a = 9,3 a = 8,66

λ, longueur d'onde de la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre = 1,54Å

Pour les calculs des intensités relatives, la base 100 a été attribuée à l'intensité de la raie d'ordre 3, celle de la raie d'ordre 1, qui est pourtant la plus intense variant trop avec les conditions expérimentales en particulier avec la planéite de l'échantillon.

Les calculs ont été effectués sur un microordinateur SORD Type M170 ACE, la détermination des intensités pour les dix premiers ordres nécessitant

	CCC		LLL		MMM		PPP		SSS		AAA		BBB		SPP		SPS	
ordre	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.
1	7250	500	3710	620	2475	742	1940	485	1639	500	1460	125	1360	260	1790	540	1855	844
2	6,5		18,1	17	21,7	21	22,5	7,5	22,7	26	22,8	16	23,3	13	21,4	12	26,8	22
3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
4	89,5	100	27,3	35	8,8	13	2,2	1	0,3	1	0		0,3	0	1,5	4	0,1	
5	1,4	9	0	2	1,4	1,5	3,5	4	6	8	8,9	9	12,4	28	4,6	8	2,9	7,5
6	37,7	48	24,7	35	14,8	27	9,4	12	5,8	9	3,4	6	2	8	8,3	12	4,0	7,5
7	0,3		0,6		0,4		0		0,1		0,3		0,7	3	0		0,4	5
8	2,5		5,4		6,6	10	6,9	20	6,1	6	4,7	6	3,4	15	7,1	15	3,7	
9	0		0		0,1		0,2		0,1	0	0		0	0	0,1		1,2	3
10	0,8		0,3		1,1		1,9		2,5	3	2,9	6	3,3	15	2,6	2	1	

Tableau I

Intensités calculées et observées pour la forme β de différents triglycérides en fonction de l'ordre

environ une 1/2 heure par composé. Les diagrammes des rayons X ont été enregistrés comme décrit précédemment.

Les valeurs des intensités obtenues ainsi, ont été reportées dans le Tableau I pour les composés dont nous disposions. Ces valeurs peuvent être comparées sur la figure 2 aux valeurs déterminées expérimentalement.

L'accord entre les intensités expérimentales et calculées est très satisfaisant surtout si l'on tient compte des facteurs limitant la précision des mesures. Pour les intensités expérimentales, les principales sources d'erreur viennent de :

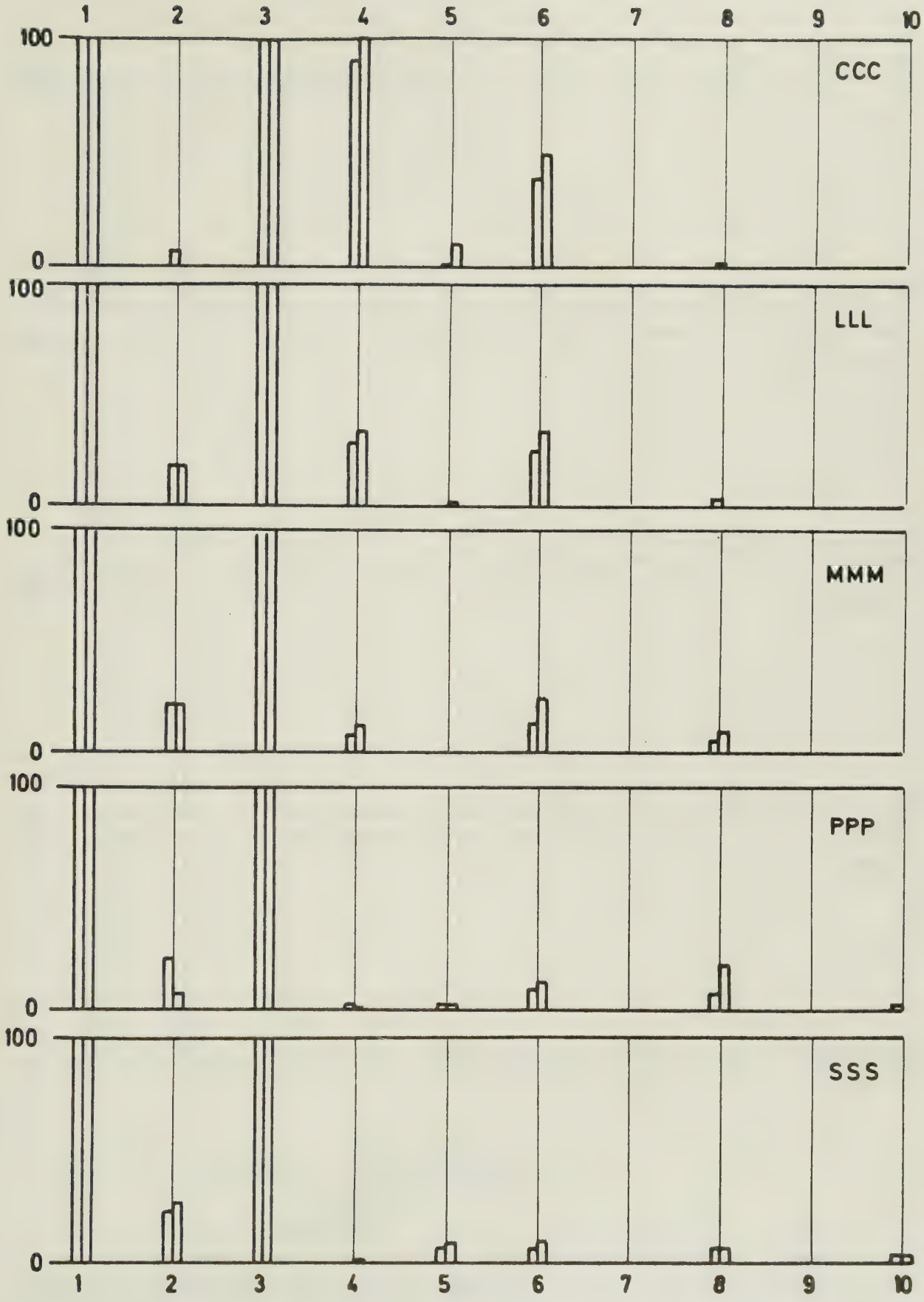
- l'utilisation des poudres (raies élargies ou déformées par la présence de défauts structuraux-orientations préférentielles de cristaux)
- l'assimilation des hauteurs des pics à leurs intensités.
- la géométrie du montage (toutes les raies sont enregistrées avec les mêmes fentes correspondant à l'éclairement de la totalité de l'échantillon de BBB par le faisceau pour la raie d'ordre 2)
- la non-linéarité du compteur et les changements d'échelles de comptage.

Pour les intensités calculées, les principales sources d'incertitude sont :

- les coordonnées des atomes correspondant à l'allongement des chaînes
- les approximations sur les coefficients des matrices, les facteurs de diffusion...etc.

La corrélation entre les facteurs de structure calculés et observés par JENSEN pour les raies OOL d'un monocristal de tricaprine est meilleure que celle que nous obtenons pour ce composé avec des poudres. Le fait que cette dernière soit du même ordre que celles constatées pour les autres composés nous fait supposer que les légères différences observées seraient plutôt dues à l'imprécision des mesures qu'au calcul des intensités.

A cet égard, on constate que les intensités des raies d'ordre supérieur à 3 sont en moyenne toujours plus grandes que les intensités calculées et inversement pour les ordres inférieurs. On remarque également que les rapports des intensités observées et calculées sont généralement plus pro-


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
100
0
CCC
LLL
MMM
PPP
SSS
calculées
observées
ordre n

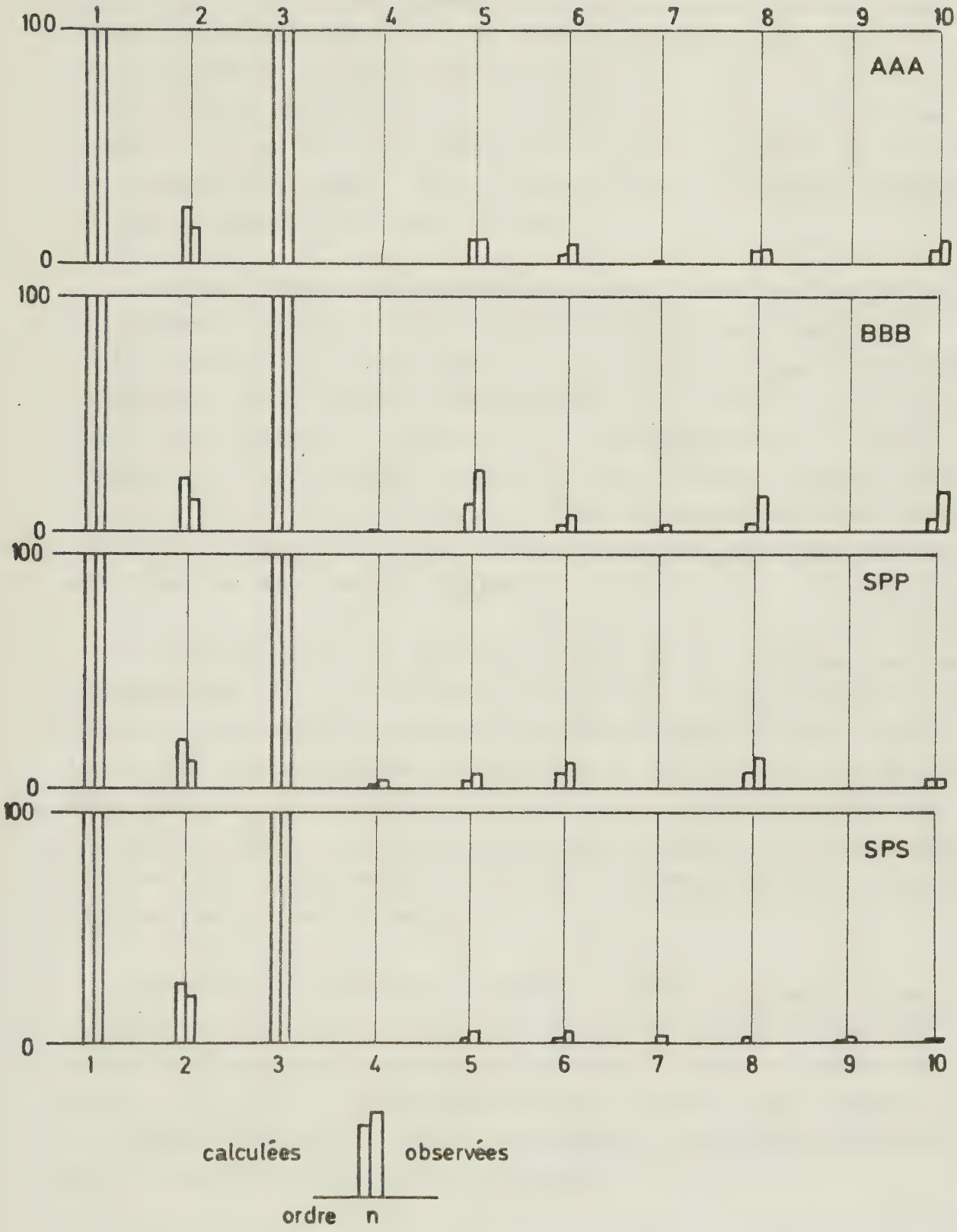


Figure 2 : Intensités calculées et observées en fonction de l'ordre.

ches pour deux raies voisines que pour deux raies quelconques. Il semble que l'écart moyen soit lié à l'ordre ou à l'angle de diffraction. L'importance de ces écarts d'un composés à l'autre est variable et semble aléatoire. Ceux-ci pourraient être dus à l'utilisation de poudres dont un certain nombre de paramètres ne peuvent être maitrisés et en particulier la cristallinité. La nature systématique de ces écarts aurait pu justifier leur compensation par une loi de correction déterminée sur l'ensemble des mesures par régression polynomiale. Nous n'avons pas voulu l'introduire, préférant laisser aux mesures leur valeur d'origine.

Ceci confirme que les distributions de densité électronique le long des perpendiculaires aux plans OOL des différents composés sont bien celles attendues. Cela tend à montrer aussi que les triglycérides homogènes saturés pairs sont isomorphes comme HAGEMANN |[29]| l'avait supposé à la suite de son étude sur la structure de la tritétracosanoïne. Il semble également que les hypothèses formulées par les différents auteurs cités plus haut dans ce chapitre quant à la similitude des structures des formes stables des triglycérides mixtes saturées pairs sont justifiées tout au moins pour les deux composés examinés.

On observe dans le cas des triglycérides, la même chose que pour les phospholipides |[90]| à savoir que la précision des mesures d'intensité ne permet pas de calculer la fonction de densité électronique des strates. Les mesures effectuées permettent seulement de vérifier un modèle de structure. Bien que l'accord soit bon pour les deux triglycérides mixtes que nous avons examinés, il est vraisemblable qu'il pourrait être encore amélioré en tenant compte dans le calcul des coordonnées des variations observées dans les petites distances.

Nous n'avons pas constaté la présence de raies de grande distance correspondant à l'une des autres variétés β prévue par DE JONG ou FREDE, excepté peut être dans un des échantillons de SSS. La raie observée dans ce cas, à 2,71° en θ a une intensité relative faible (2) par rapport à la raie voisine d'ordre 3 et pourrait correspondre à une grande distance de 48,9 Å et doncàla variété de type II de FREDE |[31]|.

La température de fusion de SPP variant de façon relativement importante avec le conditionnement, nous avons pensé que ce comportement pouvait être relié à la présence d'une deuxième variété β, de type E dans la nomenclature de DE JONG |[32]|. De multiples essais de cristallisation dans diffé-

rents solvants tels que l'acétone, l'éthanol ou l'hexane, et à différentes vitesses ne nous ont pas permis d'observer d'autres variétés. Par contre, nous avons constaté que la cristallisation dans l'acétone donnait parfois, et pas nécessairement pour les vitesses de cristallisation les plus rapides, des mélanges de variété β et β´. Il semble donc que ces autres variétés β, si elles existent, ne sont présentes qu'à l'état de traces dans les conditions habituelles de cristallisation. Nous considèrerons dans la deuxième partie, uniquement les variétés β les plus stables, celles qui sont observées habituellement.

Il est intéressant de constater également que la présence probable d'un mélange d'isomères optiques dans un triglycéride mixte comme SPP ne semble pas modifier notablement les facteurs de structure. La contrainte apportée par la différence de position de l'hydrogène et du groupement alcool secondaire du glycérol entre les deux isomères semble facilement absorbée par ces structures.

2ème PARTIE

ETUDE DES MELANGES DE TRIGLYCERIDES

CHAPITRE I

ETUDE DE MELANGES BINAIRES DE TRIGLYCERIDES DERIVES DES ACIDES PALMITIQUE ET STEARIQUE

M. OLLIVON R. PERRON
Organisation Moléculaire et Macromoléculaire GR 35
C. N. R. S. BP 28 THIAIS 94320 (France)

Publié dans Chemistry and Physics of Lipids, 25 (1979) 395

RESUME - SUMMARY

Les diagrammes de phase des systèmes SSS-PSP, PSP-SPP et SSS-SPP ont été établis par ATD et diffraction X. Dans tous les cas il a été constaté une démixtion à l'état solide.
De plus, une phase intermédiaire a été mise en évidence pour les systèmes PSP-SPP et SSS-SPP. Les rapports entre les diagrammes des formes stables et instables ont été évoqués dans le cas du système SSS-PSP. En outre, l'influence de la structuration dans l'état liquide sur le trace des liquidus a été discutée.

The phase diagrams of the SSS-PSP, PSP-SPP and SSS-SPP have been established, using DTA and X ray diffraction. In all cases, a demixtion was found in the solid state, and an intermediate phase was evidenced for the PSP-SPP and SSS-SPP systems.
Relations between the diagrams of stable and unstable forms are considered for the system SSS-PSP.
Moreover, the influence of structuration in the liquid state on the drawing of liquidus is discussed.

I - INTRODUCTION

On sait que les lipides naturels présentent un comportement thermique complexe, tant à cause du nombre élevé de triglycérides qui les constituent, que du polymorphisme lui-même complexe de ces composés, qui de surcroît sont monotropiques. Il paraît ainsi illusoire d'envisager de relier directement les propriétés thermiques et la composition de ces mélanges, même dans les cas les plus simples. La démarche naturelle, pour aborder ce problème, est bien, comme cela à déjà été fait, d'étudier les mélanges binaires, voire ternaires, et d'établir pour cela les diagrammes de phases correspondants. A partir de ceux-ci et par accumulation des résultats, on peut espérer dégager des comportements types pour chaque mélange particulier et par là tenter par diverses combinaisons, d'aboutir à une modélisation des mélanges complexes. Dans ce sens, l'étude des diagrammes binaires de triglycérides saturés est une première étape essentielle.

De nombreux systèmes binaires de triglycérides ont déjà été examinés (1). Cependant les diagrammes reportés sont le plus souvent incomplets et diffèrent de manière très sensible suivant les auteurs. Les différences proviennent d'une part, et assez paradoxalement, de la multiplicité des moyens d'études, car ils ne sont pas corrélés, et d'autre part des difficultés d'obtention d'espèces pures, et de variétés polymorphiques bien définies. Celles-ci ne peuvent être réalisées qu'au prix de conditionnements longs et délicats, souvent mal maîtrisés.

Devant cette situation, nous avons été amenés à choisir, et les triglycérides, et les méthodes à utiliser pour l'établissement des diagrammes de phases.

Notre choix s'est arrêté sur l'étude des 3 diagrammes binaires des trois triglycérides suivants : SSS, PSP et SPP, déjà étudiés partiellement (2 à 5) (S et P désignant les chaînes acyles stéaroyle et palmitoyle). SSS est un triglycéride homogène, PSP et SPP sont des isomères de position respectivement symétrique et dissymétrique. Il s'agit donc de composés comportant des chaînes saturées peu différentes et représentant les trois types de produit réalisables par combinaison de deux acides gras. En outre, PSP offre un comportement particulier bien connu, caractéristique de la série des glycérides $C_n\ C_{n+2}\ C_n$.

Pour l'établissement de ces 3 diagrammes nous avons adopté l'Analyse Thermique Différentielle (ATD), et de manière connexe l'Enthalpimétrie Différentielle (ED), et par ailleurs, mais sur les mêmes échantillons, la diffraction des rayons X. Ces deux procédés d'investigation sont à nos yeux les moyens les plus sûrs, surtout quand ils sont associés, d'étudier le comportement thermique et le polymorphisme des triglycérides

II - PARTIE EXPERIMENTALE

A - Synthèse des triglycérides

Les trois triglycérides ont été préparés suivant les cas par trois méthodes différentes, à partir du glycérol bidistillé sous pression réduite, et des chlorures des acides palmitique et stéarique. Ces derniers ont été obtenus par action du trichlorure de phosphore en excès, à 60° C sur les acides purs (99.9 % DUBOIS). Les chlorures d'acides ont été ensuite purifiés par distillation moléculaire. Pour la synthèse de SSS, afin d'éviter au maximum la formation de mono et diglycérides, il a été préféré à la méthode classique, la préparation par action directe du chlorure d'acide sur le glycérol en milieu anhydre, dans le chloroforme en présence de pyridine. L'élimination des sous-produits de la réaction a été faite aisément par lavage à l'éthanol à chaud (prélèvement de la phase inférieure) puis chromatographie sur colonne, sous pression d'azote, à 45°C (20g de triglycéride sur 200g de silice MERCK 0,2 - 0,5 mm hydratée à 5 %, éluant : hexane). SPP et PSP ont été préparés (6) par action des chlorures d'acide sur les mono et diglycérides correspondants, obtenus selon HARTMANN (7) (8).
La pureté des triglycérides dépendant étroitement de celle des mono et diglycérides intermédiaires, ceux-ci ont été purifiés très soigneusement par de nombreuses cristallisations dans l'hexane, et contrôlés par chromatographie sur couche mince de silice. La purification des triglycérides eux-mêmes a été effectuée par des cristallisations dans l'hexane et dans l'acétone, puis par chromatographie sur colonne, comme pour SSS. Tous les triglycérides ont été analysés par chromatographie directe en phase gazeuse selon LITCHFIELD (9) et sur couche mince, et purifiés jusqu'aux limites de détection des impuretés par ces méthodes (99 % environ). Leur pureté a aussi été contrôlée par Analyse Thermique Différentielle (ATD).

B - Conditionnement des échantillons.

Les échantillons de 100 mg, représentant tous les mélanges de triglycérides exprimés en fractions molaires de 10 % en 10 % (parfois 5 %) ont été placés dans les tubes en verre servant à l'analyse thermique, agités régulièrement pendant deux heures à l'état liquide à 80°C, et conditionnés pour réaliser la ou les variétés cristallines les plus stables.

En général, un conditionnement de substance polymorphe monotropique, cas des triglycérides, vise à l'obtention de structures se rapportant à un équilibre thermodynamique parmi ceux susceptibles d'avoir lieu du fait du polymorphisme des substances, chacun de ces équilibres n'impliquant pas forcément la stabilité des espèces (monotropisme). Pour cela, il est nécessaire de connaître en dehors de la cinétique de cristallisation du mélange considéré les domaines d'existence des différentes formes cristallines.
En fait, à chaque mélange, les paramètres thermodynamiques et cinétiques varient, et il n'y a donc pas de règle de conditionnement valable dans toute l'étendue des compositions d'un système donné.
Néanmoins, après différents essais, nous avons adopté le processus "itératif" suivant, pour l'obtention des variétés cristallines stables des mélanges :

1 - Détermination rapide du domaine de fusion des formes stables.
L'enregistrement d'une courbe d'ATD de fusion rapide (2° C/min par ex) est suivi d'un conditionnement de courte durée, à une température légèrement inférieure au début du dernier endotherme. L'enregistrement d'une nouvelle fusion à vitesse plus lente (0.5 à 1°C/min), donne un certain intervalle de fusion.

2 - Conditionnement.
Le conditionnement est réalisé en faisant osciller la température de l'échantillon dans un intervalle de quelques degrés pendant que la température supérieure de cet intervalle décrit elle-même toutes les températures de l'intervalle de fusion précédemment déterminé, de la plus élevée à la plus basse. Ensuite, on enregistre la fusion avec une vitesse de chauffage très lente de 0.1°C/min. La nouvelle courbe d'ATD obtenue est alors comparée à la précédente, puis on renouvelle l'opération.
Le conditionnement est considéré comme optimal quand il n'est plus possible d'augmenter la ou les températures de fusion.
Dans le cas d'un mélange dont la courbe de fusion débute juste à la température où finit la fusion d'une forme instable, le conditionnement est encore plus délicat. Il faut osciller entre la température de fusion de cette forme instable, et celle de la forme stable,

car il faut éviter de cristalliser la première.
Dans la pratique, nos conditionnements ont été réalisés dans un bloc d'alliage d'aluminium de dimensions 500 x 200 x 70 mm et percé de rangées de trous régulièrement espacées.
Une extrêmité du bloc est chauffée, l'autre est refroidie, et les températures de ces deux extrêmités sont régulées afin de créer un gradient d'environ 12° C sur 400 mm. De plus, toutes les trois heures, l'ensemble du bloc est refroidi de quelques degrés (4° C) pendant un quart d'heure pour réaliser les oscillations de température évoquées plus haut. Ce dispositif est assez pratique car il permet de conditionner de nombreux échantillons en même temps. Les conditionnements ont tous été vérifiés par diffraction des raysons X.

C - Analyse thermique.

Les températures de transition ont été déterminées avec précision par ATD sur un appareil JOUAN ANALYTHERM type A.
Les porte-échantillons originaux, en acier, ont été remplacés par des porte-échantillons de verre contenant 100 mg de produit et dans lesquels ont été effectués tous les conditionnements.
La température de l'échantillon T_E a pu être connue même pendant les transitions grâce à l'emploi d'un thermomètre électronique mesurant à chaque instant la température de la référence T_R à l'aide d'un microsonde de platine, et en ajoutant algébriquement à ces mesures les valeurs des différences de température ΔT représentées par l'élongation des pics d'ATD.

$$T_E = T_R \pm \Delta T$$

Dans cet appareil la résistance de la sonde est comparée dans un pont de mesure à celles d'un ensemble de résistances et de potentiomètres, entraînés par un moteur pas à pas. La résistance totale de cet ensemble simule la loi du 2e degré de variation de la résistance du platine avec la température.
La recherche des réactions invariantes, très importante dans la construction des diagrammes de phases, a été faite par comparaison entre les enregistrements et les tracés des droites isothermes dans les diagrammes $\Delta T/T$.
En fait, les droites théoriques ne peuvent jamais être atteintes expérimentalement, et la comparaison a été menée, pour chaque vitesse, avec les droites dont les pentes ont été déterminées par la fusion d'une espèce pure (acide stéarique par ex.).

D - Diffraction des rayons X.

Les diagrammes de poudre ont été enregistrés avec un appareil PHILIPS type PW 1352/10 à goniomètre, en utilisant la raie K_α du cuivre filtrée au Nickel entre 0,5 et 25° (2θ), à température ambiante et sur tous les mélanges conditionnés.
Les petites distances réticulaires ont permis l'identification des sous-cellules cristallines des assemblages des chaînes hydrocarbonées.
Les grandes distances réticulaires ont été calculées par régression linéaire pondérée à partir des valeurs obtenues pour les différents ordres observés (1, 2, 3, 5, 6 parfois 8 et 10). Dans le programme de calcul, le produit du rapport signal/bruit par l'ordre a été choisi comme pondération pour chaque ordre.

E - Enthalpimétrie différentielle.

Les énergies des transitions de phase ont été mesurées par microcalorimétrie différentielle avec un microcalorimètre à flux, réalisé au laboratoire. Les cellules sont reliées entre elles par 70 thermocouples chromel-alumel, et le signal est suffisamment important pour pouvoir effectuer les mesures à 0,1°C/min sur quelques milligrammes d'échantillon. Cette vitesse permet de bien séparer les différents phénomènes.
Les surfaces des pics de transition ont été mesurées par planimètrie. Leur comparaison avec des surfaces de pics obtenus par simulation par effet Joule dans les cellules, a permis de déterminer les énergies correspondant à ces transitions.

III - RESULTATS.

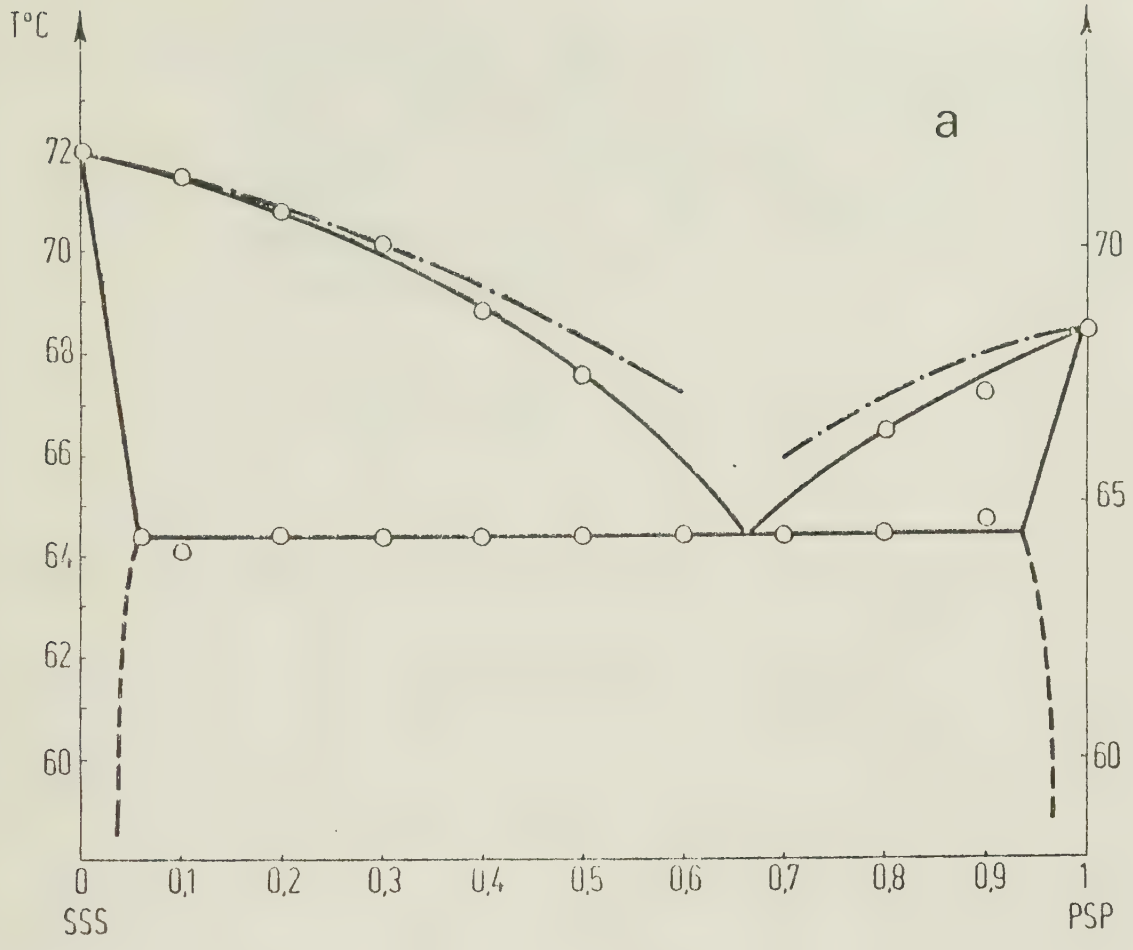
Les résultats obtenus pour chacun des systèmes envisagés sont présentés sur une même figure pour corrélation.Cette figure comporte le diagramme de phase déterminé par ATD (a), les évolutions des grandes distances réticulaires en fonction des rapports molaires (b), et la construction de TAMMANN relevant des données thermiques (c), ou cristallographiques (d), quand il est possible de les tracer.

A - Système SSS-PSP.

Les figures 1 (a,b, c, d) représentent les résultats propres à ce sytème. Dans celui-ci, les sous-cellules cristallines les plus stables caractérisant les chaînes hydrocarbonées de chacun des deux corps purs sont différentes (SSS-β, sous-cellule T// ; PSP-β', sous-cellule O⊥), à cause du comportement original de PSP. De plus la sous-cellule cristalline stable de PSP, peut être obtenue comme sous-cellule instable de SSS (β'). Cette situation constitue un cas particulièrement intéressant sur le plan du polymorphisme des triglycérides en mélange. Le diagramme de phases déterminé par ATD (fig 1a) présente une réaction eutectique à 63.9° C, le point eutectique se situant d'après les constructions selon TAMMANN à la fraction molaire 0,65 PSP.

Les limites de solubilité déduites des données calorimétriques par ces constructions sont toutes les deux de 0.06 environ. Les valeurs obtenues en utilisant de la même manière les données de diffraction X sont légèrement plus fortes, qu'il s'agisse des grandes ou des petites distances (fig 1d).

La détermination de ces limites, contrairement à celle de l'eutectique est entachée d'une erreur due à la méthode expérimentale utilisée. Il s'avère qu'en l'occurrence la méthode thermique est la plus sensible à cet égard.



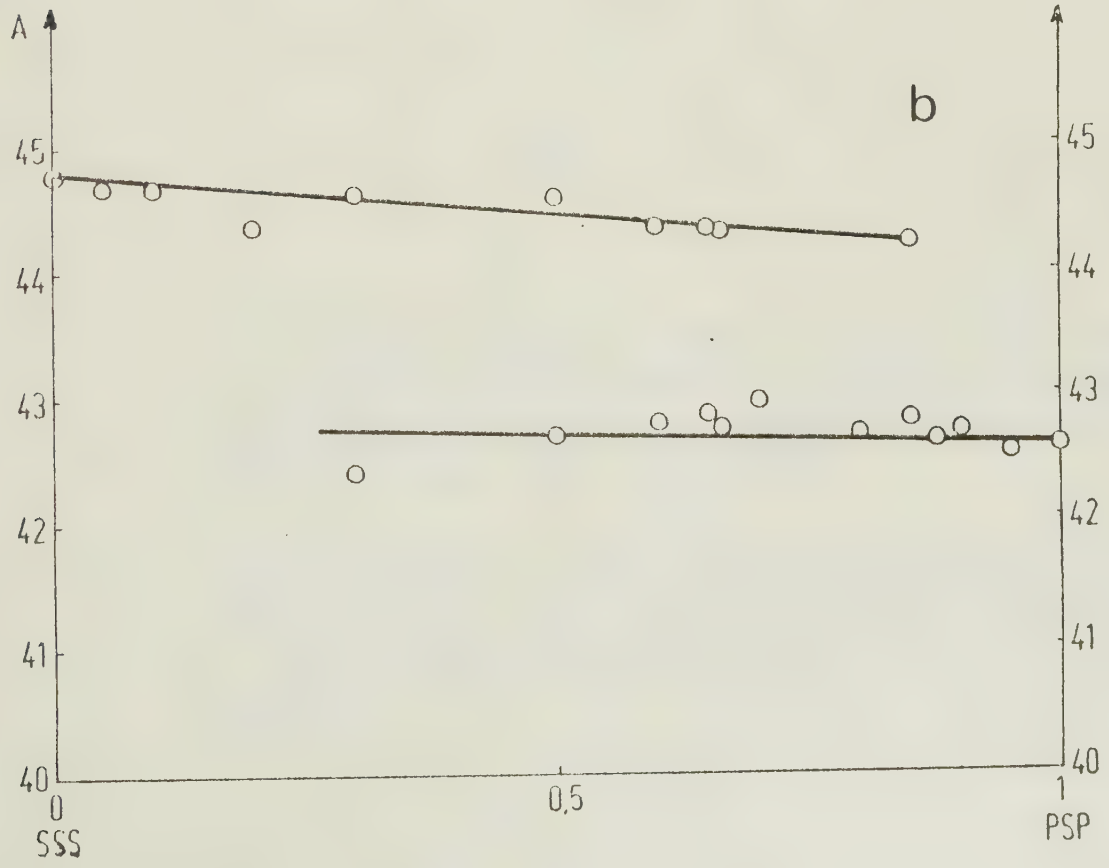


Figure 1 a et b

L'application de l'équation de VAN'T HOFF aux équilibres solution solide - liquide permet de calculer les liquidus théoriques en tenant compte de ces limites de solubilité. Soit, en supposant que les solutions solides et le liquide sont des solutions idéales, et que les enthalpies de fusion sont indépendantes de la température dans le domaine considéré :

$$\frac{\partial \text{Log } K_B}{\partial T} = \frac{\Delta H_B}{RT^2} \qquad \text{et } K_B = \frac{N_B}{N'_B}$$

avec N_B fraction molaire de B dans le liquidus
N'_B " " " B " le solidus
ΔH_B enthalpie molaire de fusion de B
T_B température absolue de fusion de B

en intégrant on obtient l'équation classique :

$$\text{Log } \frac{N_B}{N'_B} = \frac{\Delta H_B}{RT}\left(\frac{T}{T_B} - 1\right)$$

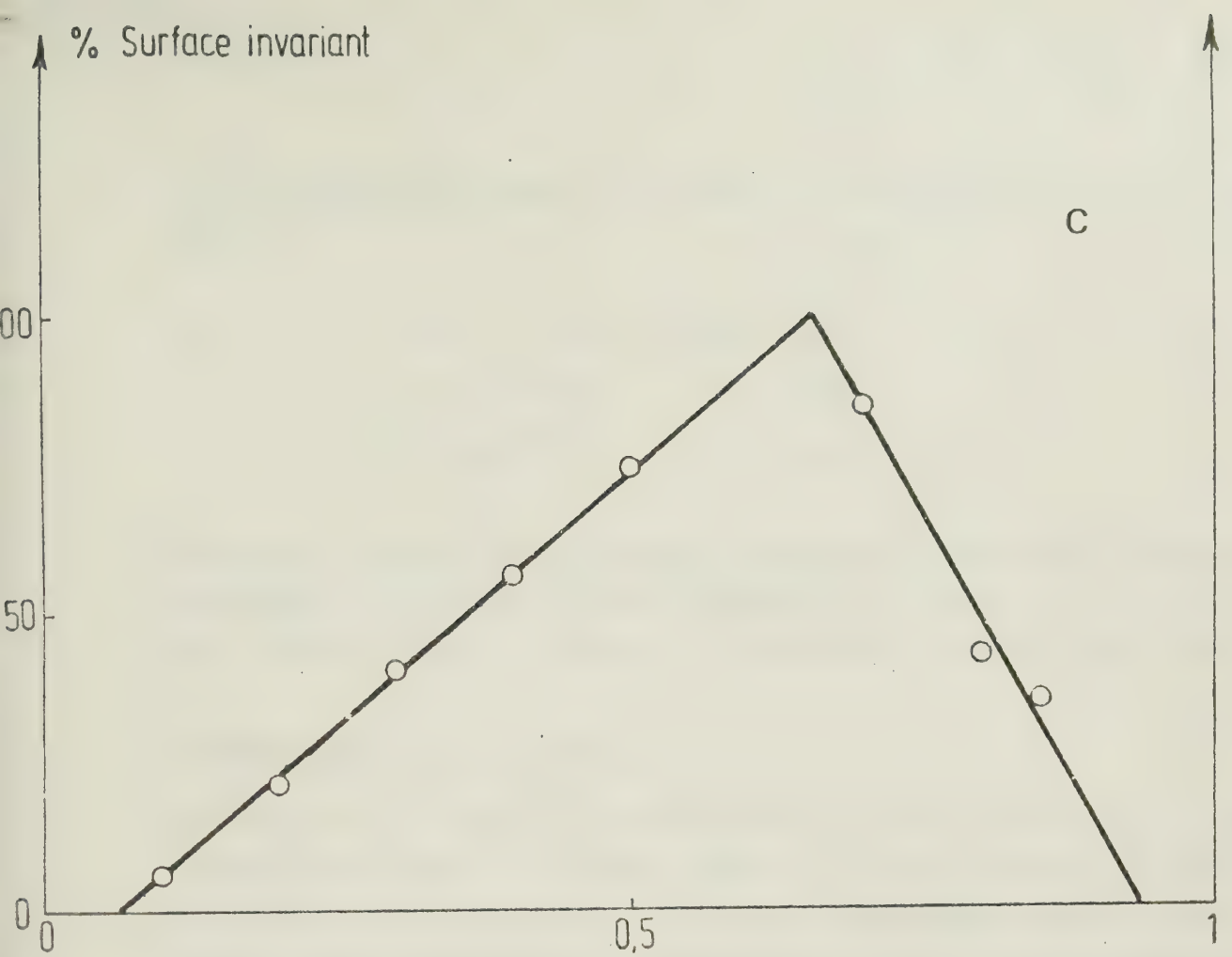
On aurait de même pour A avec $N_A + N_B = N'_A + N'_B = 1$

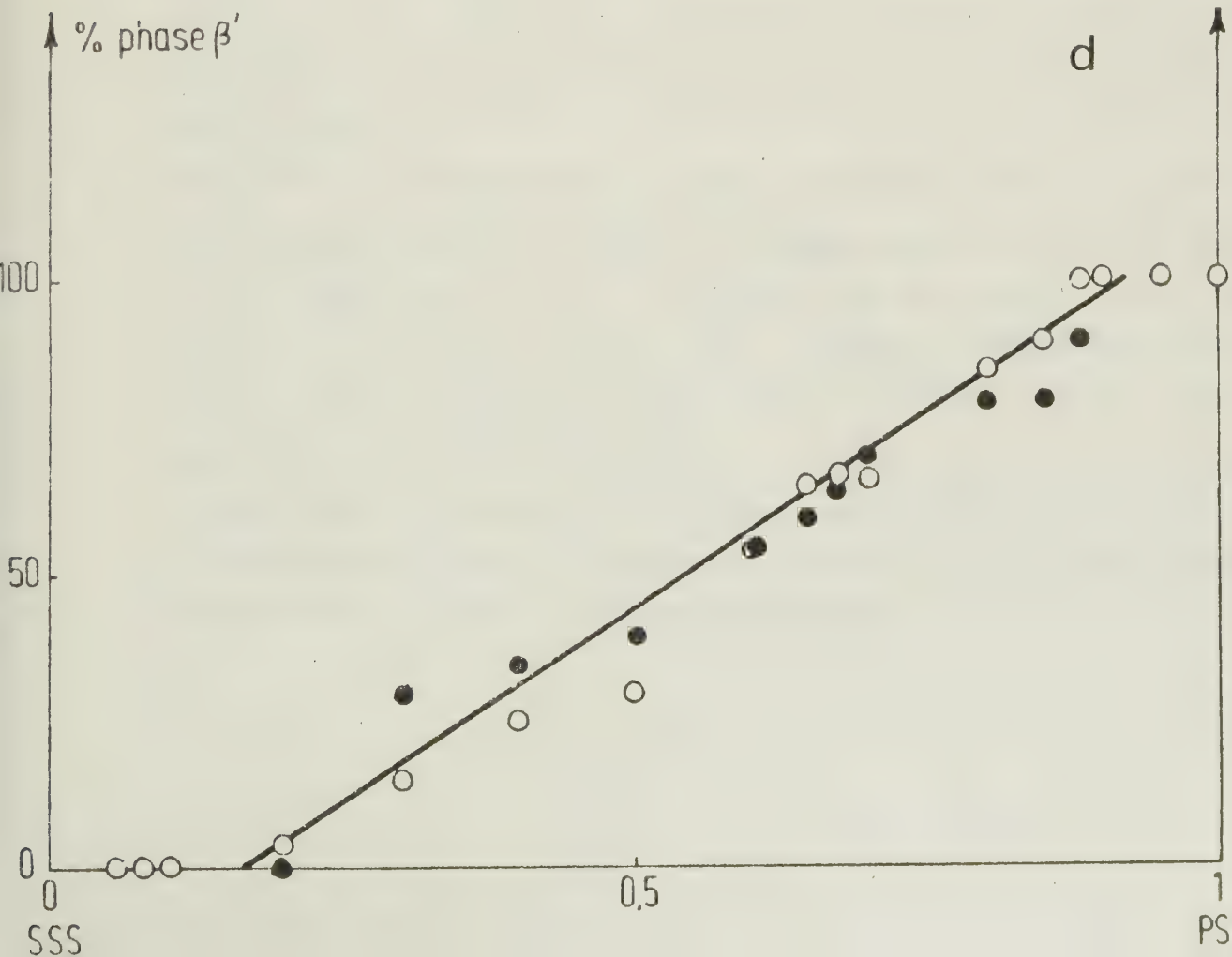
$$\text{Log } \frac{N_A}{N'_A} = \frac{\Delta H_A}{RT}\left(\frac{T}{T_A} - 1\right) \text{ donc } \quad \text{Log } \frac{1 - N_B}{1 - N'_B} = \frac{\Delta H_A}{R_T}\left(\frac{T}{T_A} - 1\right)$$

[1] [2]

Contrairement à KNOESTER (5), nous pensons que ces deux équations ne peuvent être résolues ensemble que dans le cas d'un système à un seul domaine à deux phases et à solubilité mutuelle totale dans l'état solide, ce qui n'est pas le cas ici.

Nous les avons donc traitées séparément, en calculant N'_A et N'_B par assimilation des solidus à des droites joignant les points de fusion des corps purs et les limites de solubilité eutectiques obtenues précédemment.


% Surface invariant
c
00
50
0
0
0,5
1


% phase β'
d
100
50
0
0
0,5
1
SSS
PSP

Par microcalorimétrie nous avons obtenu les enthalpies de fusion des formes stables :

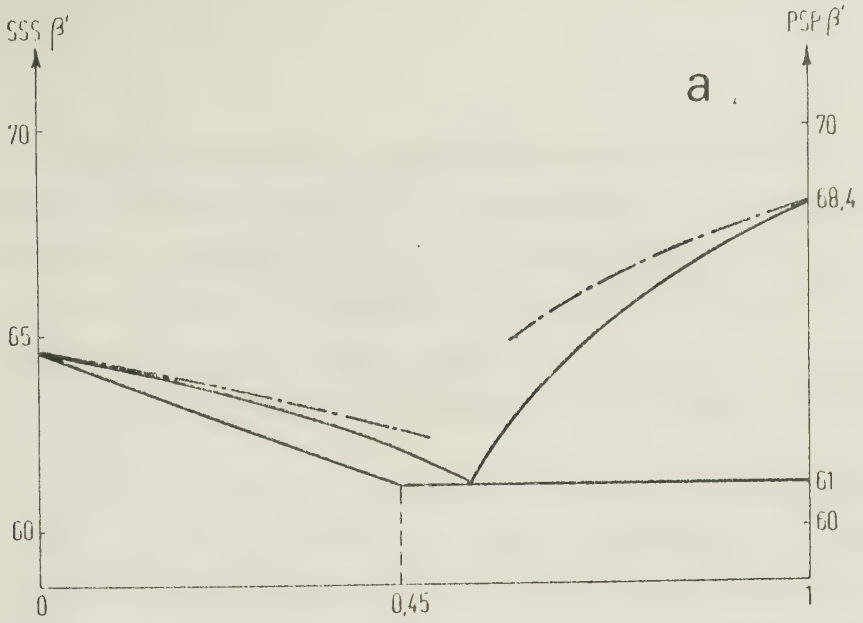
$$\Delta H_{\beta\ SSS} = 45,4 \text{ K cal/mole } (47,5)$$
$$\Delta H_{\beta'PSP} = 41,0 \text{ " " } (39,1)$$
$$\Delta H_{\beta\ SPP} = 40,7 \text{ " " } (39,1)$$

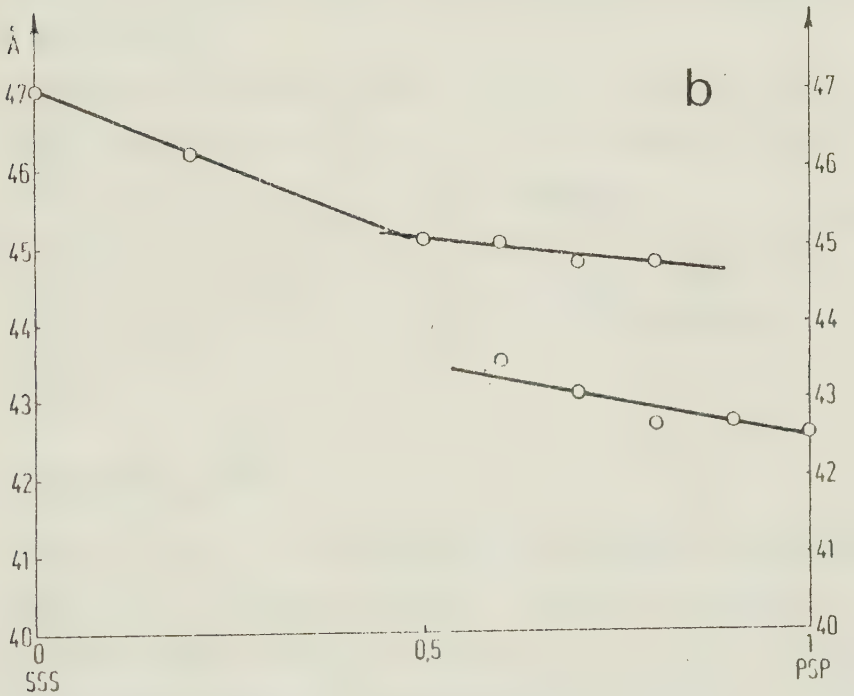
Ces valeurs sont proches des valeurs calculées par TIMMS (10), notées entre parenthèses, à partir des valeurs moyennes de la littérature.
Les courbes de liquidus obtenues sont reportées en pointillé sur la fig. 1a.

Système associé SSS β' - PSP β'.

Par ailleurs, à l'occasion de difficultés rencontrées dans le conditionnement d'échantillons riches en PSP, nous avons été amenés à détecter par ATD et diffraction X dans cette région, la présence simultanée de deux formes β' que nous avons attribuées à un système SSS β' - PSP β'. Ces deux variétés cristallines ont quelques petites distances réticulaires communes, mais des grandes distances légèrement différentes. Leur représentation sur le diagramme de phase (fig 2a) sera envisagée dans la discussion. Dans la figure 2b sont reportées les différentes grandes distances réticulaires obtenues pour ledit système.
Pour celui-ci les échantillons ont subi le traitement thermique suivant :

refroidissement et cristallisation à la température de fusion de la forme α, ou à une température de 1 à 2° C inférieure pour les cristallisations très lentes, puis stabilisation de la forme β' obtenue par réchauffage jusqu'à quelques degrés au-dessous de la température de fusion β', et maintient de cette température pendant deux heures.
Cette dernière opération a un double but : éliminer les cristaux de variété α éventuellement formés et parfaire la cristallisation de la variété β'.
La diffraction des rayons X a permis de contrôler, par les petites distances, l'obtention de la forme β' de chaque échantillon.





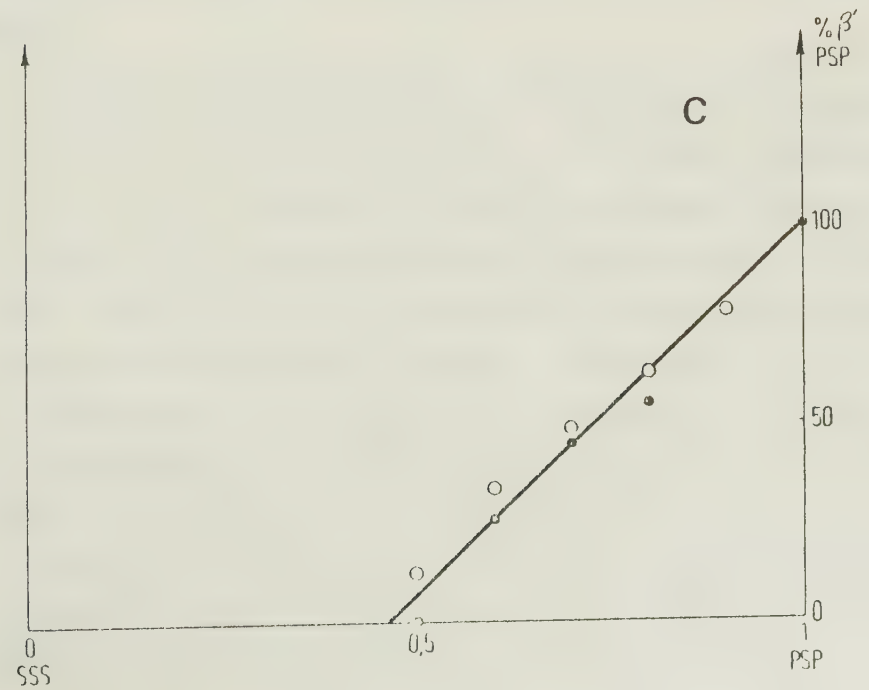


Figure 2 a b et c

La figure 2c représente, en fonction des compositions, les proportions des deux variétés cristallines β' déterminées par diffraction X et microcalorimétrie. Les proportions pour lesquelles la précision est la meilleure sont celles qui correspondent à des quantités sensiblement égales des deux variétés, les pics enregistrés étant dans ces cas très nets et séparés. La limite de solubilité obtenue est nulle pour SSS dans PSP et de 0,45 pour PSP dans SSS.

Les mesures de microcalorimétrie ont été faites à la vitesse de 1° C/min, vitesse qui n'a pas été suffisante pour éviter les transformations β' → β pendant l'enregistrement. Les résultats sont donc moins précis, surtout côté SSS, que ceux obtenus par une méthode isotherme non destructive comme la diffraction X.

La chaleur de fusion de SSS β' a pu être évaluée par comparaison avec la chaleur de fusion de SSS β, selon une méthode qui sera exposée dans un autre article, soit ΔH β' SSS = 36,0 Kcal/mole.

Les limites de solubilité réciproques trouvées pour PSP et SSS, jointes aux valeurs des enthalpies de fusion des deux formes β',permettent enfin de calculer, avec les mêmes hypothèses que précédemment, les liquidus théoriques (fig 2a)

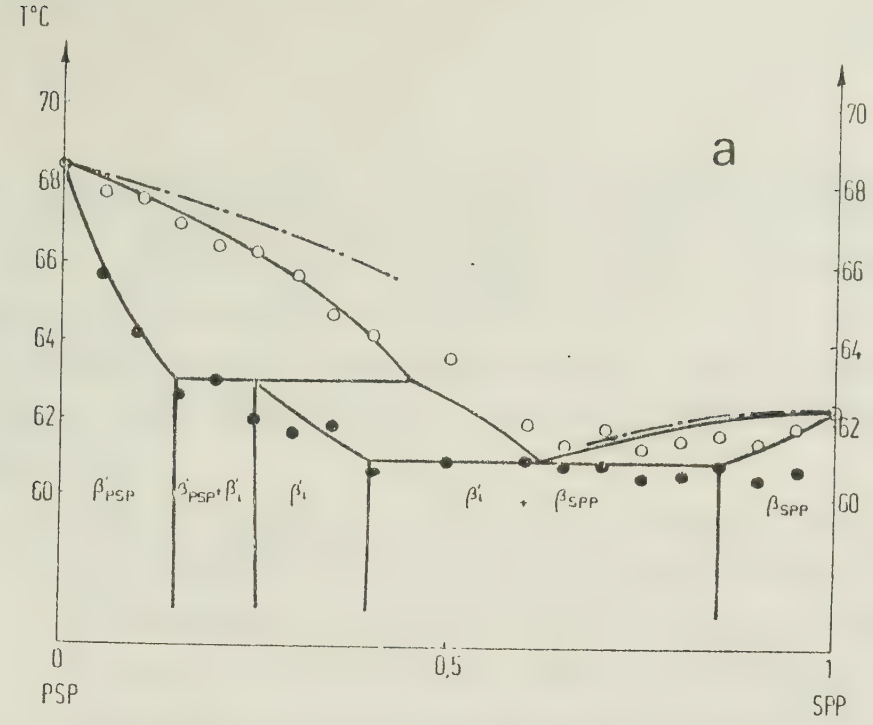
B - Système PSP - SPP

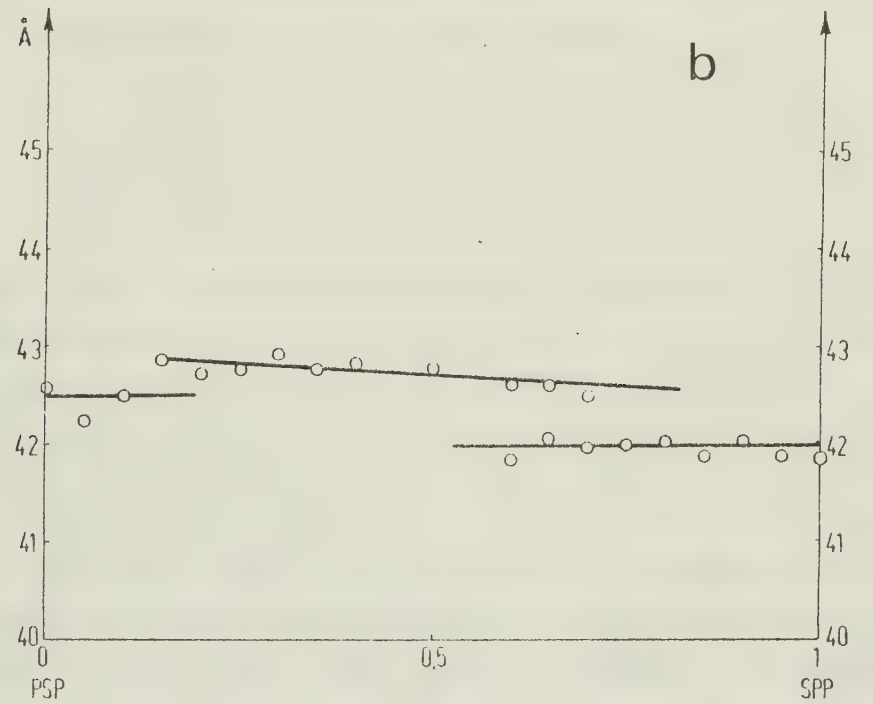
La figure 3 (a, b, c) représente les résultats correspondant à ce système. Comme pour le système précédent, les sous-cellules cristallines des formes les plus stables sont différentes (SPP - β sous-cellule T //, PSP - β' sous-cellule O⊥), mais ici le triglycéride offrant la variété β est non symétrique.

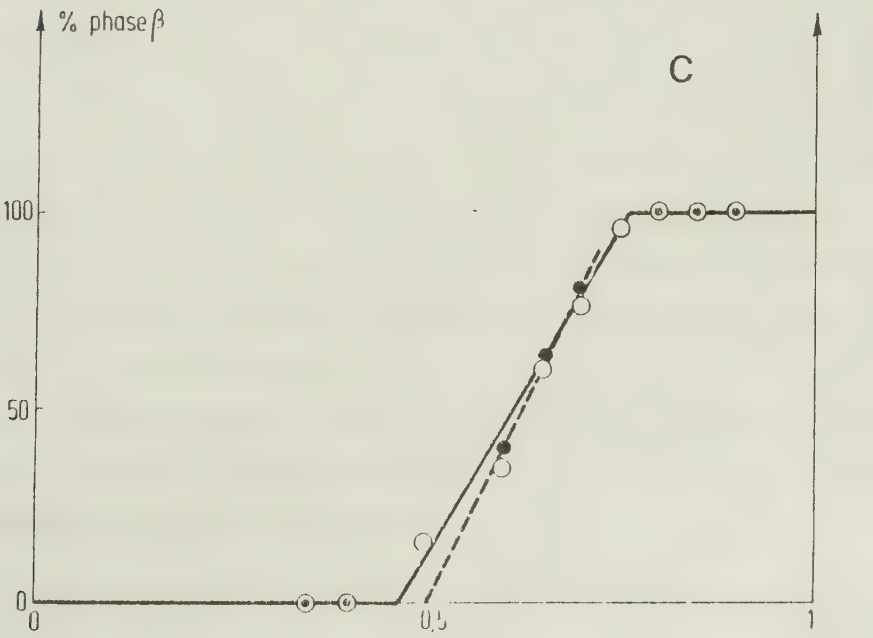
Le diagramme de phases (fig 3a) a été établi à la fois à partir des données thermiques et cristallographiques. Il présente une réaction invariante certaine à 60,9° C limitée à 0,40 et 0,85 de SPP et une réaction invariante probable à 63° C environ et située sensiblement entre 0,15 et 0,45 de SPP.

La présence du premier invariant du type eutectique a pu être démontrée par ATD et diffraction X. La construction selon TAMMANN (fig 3c) a été faite à partir des résultats de diffraction des rayons X.

Les limites de l'invariant à 60, ° C obtenues avec chaque construction sont en bon accord entre elles côté PSP mais ne sont pas déterminées thermiquement côté SPP. En effet, les pics correspondant l'un à la fusion de l'invariant et l'autre à celui de la solution solide de type SPP sont confondus. Ceci n'est pas étonnant si l'on observe le diagramme de la fig 3a où la zone de fusion est dans cette région plus petite que 1° C.


T°C
70
68
66
64
62
60
a
β'_{PSP}
$\beta'_{PSP}+\beta'_i$
β'_i
$\beta'_i + \beta_{SPP}$
β_{SPP}
0
0,5
1
PSP
SPP


Å
45
44
43
42
41
40
b
0
0,5
1
PSP
SPP


% phase β
100
50
0
c
0
0,5
1

La construction réalisée à partir des surfaces des pics relatifs aux petites distances permet de situer la limite de solubilité de PSP dans SPP à 0,20 de PSP. La position du point eutectique peut être évaluée grâce aux données thermiques sensiblement à 0,62 de SPP.

Le second invariant, du type péritectique , qui correspond à la démixtion de deux formes cristallines , est plus difficile à établir. Son existence est montrée par :

- un léger dédoublement des grandes distances (fig 3b)
- un domaine d'existence de la sous-cellule cristalline β' très étendu et incompatible avec l'existence d'un seul invariant
- la présence dans un certain domaine de concentration de trois pics successifs en ATD dont aucun ne peut être attribué à la fusion ou à la transformation d'une forme instable
- un point d'inflexion sur la courbe des liquidus
- et surtout, une limite de première réaction invariante à 60,9° C déterminée à 0,40 maximum de SPP, incompatible avec les données thermiques dans l'hypothèse d'un seul invariant (fig 3c)

Les limites du second invariant sont indiquées sur le diagramme mais sont imprécises car il n'a pas été possible, dans ce cas, de réaliser une construction graphique à partir des données expérimentales. La figure 4 représente un diagramme de phase théorique similaire et les effets thermiques correspondant aux transitions rencontrées aux différentes compositions, en supposant, pour simplifier, la chaleur de fusion totale indépendante de ces dernières. Quand les transitions se succèdent en quelques degrés, les évènements thermiques correspondants sont inséparables les uns des autres avec les moyens dont nous disposons. Néanmoins, les enregistrements d'ATD permettent de situer le point péritectique aux environs de 0,25 de SPP.

Le diagramme implique l'existence d'une phase intermédiaire de sous-cellule β' (notée β'i). Nous n'avons pas observé de différence dans les raies de diffraction correspondant aux petites distances réticulaires des deux variétés β' comme précédemment pour SSS et PSP. La grande distance de la phase intermédiaire serait légèrement plus élevée car les raies de diffraction conduisent à une distance réticulaire de 42,8 Å, au lieu de 42,4 Å, mais la différence entre ces deux valeurs est du même ordre de grandeur que la précision des mesures.

Nous avons également vérifié en I R par la présence du doublet dû à la rotation plane des groupes méthylène à 719 et 727 cm^{-1}, que cette phase intermédiaire était bien de type β' (11).

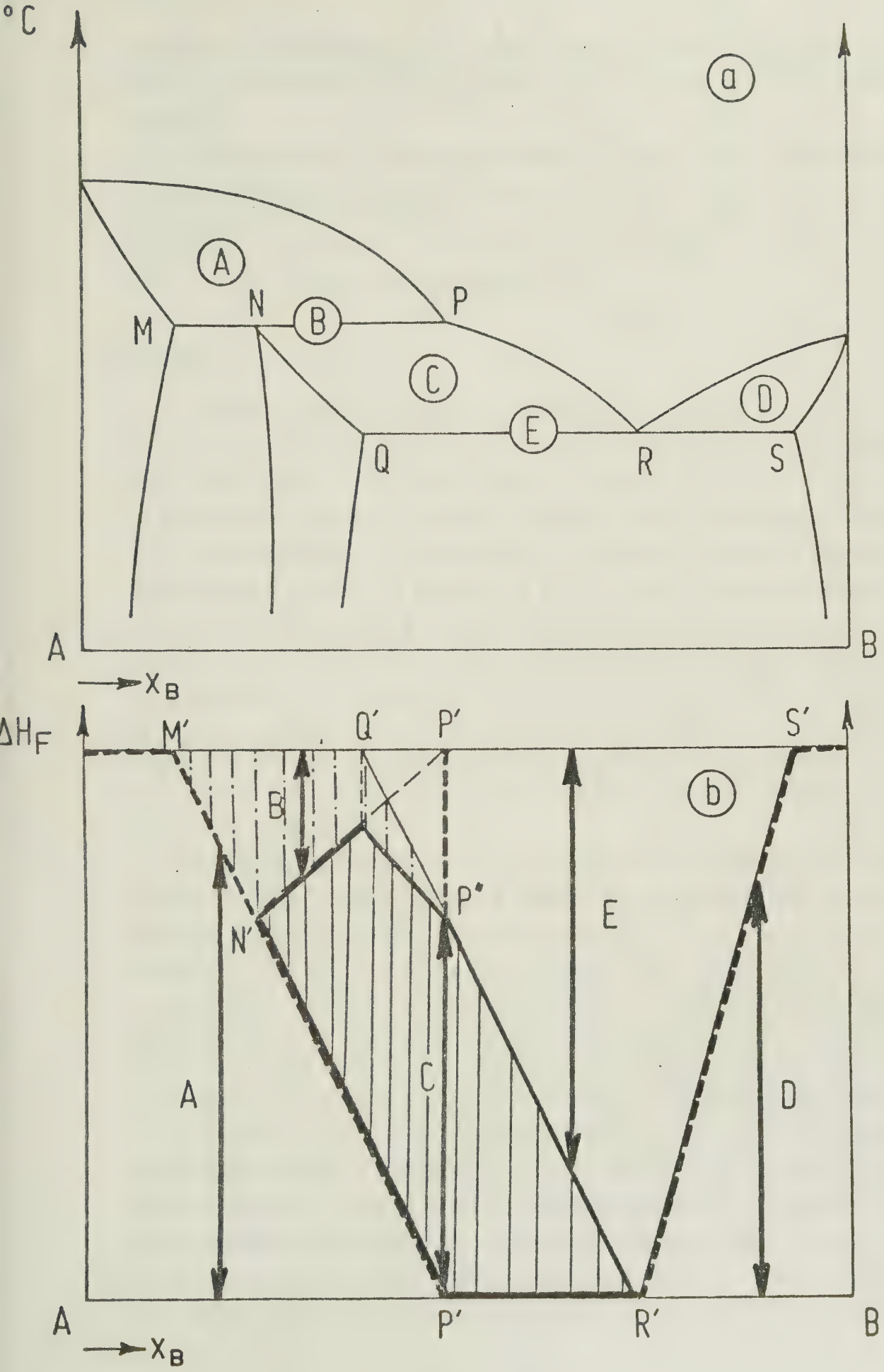
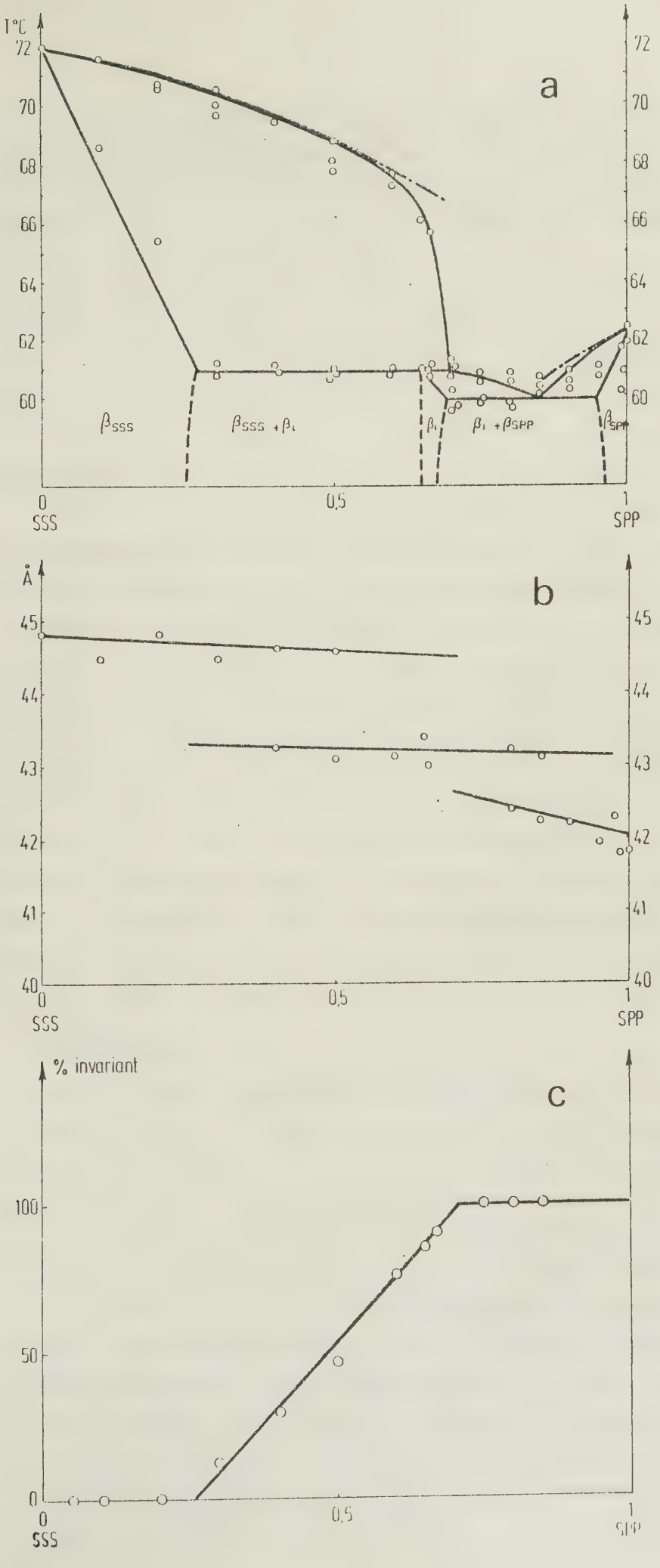


Figure 4 a et b

Le domaine d'existence de cette phase seule s'étendrait donc de 0,25 à 0,40 de SPP et en mélange avec les autres phases solides de 0,15 à 0,80 de SPP environ.
Les liquidus calculés comme précédemment à partir des limites de solubilité et des chaleurs de fusion sont représentés sur la figure 3a.
Vu la complexité des phénomènes, dans ce système, nous n'avons pas tenté de déterminer, comme pour le précédent, le raccordement des phases instables de SPP avec les formes β' obtenues côté PSP.

C - Système SSS - SPP

Les résultats correspondant à ce système sont reportés figure 5 a, b, c.
Un des triglycérides, SSS, est symétrique, l'autre, SPP, non symétrique, mais leurs sous-cellules sont toutes les deux β (T //).
Le diagramme de phase est tracé figure 5a à partir des données thermiques et cristallographiques. Il présente deux réactions invariantes décelées par diffraction X et ATD. La première à 60,9° C est du type péritectique. Ses limites sont évaluables à 0,25 et 0,70 de SPP selon une construction de TAMMANN (fig 5c) réalisée à partir des données thermiques. Cette construction correspond à l'équivalent du tracé d'une droite M'P' ou M'R' de la figure 4 car, compte tenu de la proximité de P' et R' et de celle des invariants, il n'a pas été possible de les distinguer thermiquement. Le second invariant à 60° C existe entre 0,70 et 0,95 de SPP avec une réaction eutectique vers 0,85 de SPP.
La position de cet eutectique est très difficile à préciser thermiquement. La sous-cellule β étant commune à toutes les phases solides, la seule construction possible à partir des données de diffraction est celle des grandes distances (fig 5b). Les raies de diffraction aux petits angles correspondant à ces grandes distances s'élargissent pour les compositions où deux phases coexistent mais ne sont jamais bien séparées comme dans les diagrammes précédents. Ceci peut être dû à la dimension des cristallites des deux phases.
Les liquidus calculés à l'aide des équations(1)et(2)sont représentés figure 5a. La limite de solubilité de SPP dans SSS est de 0,27 de SPP environ. Celle de SSS dans SPP est inférieure ou égale à 0,05. Le point péritectique est situé d'après les données d'ATD à 0,65 environ de SPP. On en déduit également que le domaine d'existence de la phase intermédiaire βi à l'état pur est assez restreint. Elle existe par contre en mélange de 0,25 à 0,95 de SPP. Elle est du type β (T //) avec une grande distance réticulaire de 43,2 Å.


T°C
72
70
68
66
64
62
60
θ
a
β_{SSS}
β_{SSS} + β_i
β_i
β_i + β_{SPP}
β_{SPP}
0
0,5
1
SSS
SPP
Å
45
44
43
42
41
40
b
% invariant
100
50
0
c

Dans l'espoir de mettre en évidence la phase βi par une autre méthode, les spectres RAMAN de cette phase ont été enregistrés ainsi que ceux des deux corps purs entre 20 et 3000 cm^{-1}. De faibles déplacements de bandes ont été observés, vers 140 cm^{-1} et 1110 cm^{-1} entre SSS β d'une part et d'autre part SPP β et un mélange à 0,70 de SPP β.
Toutefois, aucune différence réellement significative n'a pu être trouvée entre cette phase β intermédiaire et celles des corps purs, aussi bien dans les modes internes que dans les modes externes, permettant de justifier sa séparation de ces dernières.

IV - DISCUSSION

Une importance particulière a été attachée dans notre travail à l'obtention des formes cristallines les plus stables, afin d'être sûrs d'obtenir des diagrammes de phases véritablement représentatifs de systèmes équilibrés.
En effet, la réalisation de ces formes est parfois très difficile, ne serait-ce qu'en raison de l'encombrement spatial présenté par les molécules de triglycérides. A cet égard, la cohérence des résultats obtenus aussi bien dans les mesures des paramètres cristallins que dans l'évaluation quantitative des rapports entre phases tant par ATD que par diffraction X, nous permet de penser que lesdits équilibres ont bien été atteints.
Quant aux diagrammes obtenus, ils présentent tous des séparations de phases, malgré la similitude ou même l'identité des sous-cellules cristallines des composants purs, qui sont par ailleurs des corps de structures très voisines.
Ces points seront examinés ci-dessous à propos de chaque diagramme :

1 - Diagramme SSS - PSP

Les solubilités réciproques des deux formes cristallines stables des corps purs sont faibles. Ces deux variétés sont donc incompatibles. Pour deux produits de structures aussi voisines, l'incompatibilité ne provient ni de celle des chaînes hydrocarbonées ni de celle des groupements fonctionnels qui sont identiques. Elle est donc nécessairement déterminée par les modes d'arrangement des groupes méthyle entre eux.

Dans le cas de PSP, ces arrangements entraînent même l'adoption d'une sous-cellule différente pour les chaînes hydrocarbonées (β'). Ceci limite encore plus l'intersolubilité des phases. Les limites de solubilité observées sont faibles (0,06) mais ne semblent pas nulles.
Les phases sont bien cristallisées, et les mesures tant calorimétriques que cristallographiques sont assez précises comme les montrent les constructions type TAMMANN (fig. 1, c et d).

Il est facile de constater que les températures de fusion des triglycérides purs qui nous occupent sont proches de celles des hydrocarbures correspondant à la longueur globale de deux chaînes acyle en position 1 et 2, réputées être en quasi prolongement du fait de la conformation en chaise (12). En fait, elles apparaissent toujours comme inférieures à ces températures alors même que les intéractions entre groupes polaires devraient les élever.

En considérant le rapport $\frac{\Delta H}{\Delta S}$ pour l'hydrocarbure global, et sachant que les variations de ces termes pour des composés à longue chaîne ne dépendent que du nombre de CH_2, la conservation d'un milieu organisé entraîne une modification faible de ΔS. Pour justifier de l'abaissement de température évoqué, il faut admettre que l'enthalpie de fusion a diminué de manière sensible par rapport audit hydrocarbure. Ceci signifie que la fusion du triglycéride a seulement libéré des ensembles moléculaires assez grands et confirme les vues de LARSSON (13).

En même temps, on comprend mieux l'importance relative sur les températures de fusion de l'organisation des groupes CH_3 terminaux et des longueurs des chaînes acyle.

Dans le cas d'un mélange, on peut supposer que dans le liquide résultant de la fusion d'un domaine solide biphasé (démixtion des solutions solides) il subsiste aussi un mélange de groupements moléculaires conservant l'ordre à petite distance des solides dont ils proviennent.

Nous avons donc examiné quelle serait leur influence sur l'idéalité du liquide et sur la forme des courbes de liquidus.

Les liquidus calculés précédemment à partir des solidus assimilés à des droites joignant les points de fusion du corps pur considéré aux points limites de solubilité eutectique, sont en assez bon accord avec les liquidus expérimentaux. Ceci signifie que le liquide est suffisamment proche d'une solution idéale pour justifier l'hypothèse de la présence de mélanges de groupements moléculaires dans l'état liquide des systèmes binaires. Cela montre également l'absence d'échanges moléculaires sensibles entre ces groupements qui entraînerait un certain écart à l'idéalité.

Leur conservation ne peut que rapprocher les liquides de l'idéalité par diminution des chaleurs de mélange puisque le nombre d'interactions supplémentaires provoquées par la fusion va diminuer.

Si l'influence de cette structuration du liquide est difficile à mesurer sur les paramètres thermodynamiques, elle l'est probablement plus facilement sur les paramètres cinétiques de la cristallisation. Des essais vont être faits pour déterminer cette influence.

2- Diagramme SSS β' - PSP β'.

Les domaines d'existence des deux solutions solides semblent très différents l'un de l'autre. On observe une ségrégation immédiate de SSS dans PSP β' et par contre une solubilité très importante (0,45) de PSP dans SSS β'. Cette dernière ne peut s'expliquer par la tendance naturelle de PSP à cristalliser en adoptant la sous cellule β' qui on le sait, est aussi sa forme cristalline stable, car dans une solution solide de triglycérides, c'est le composé dissous qui accepte la sous-cellule mais aussi la maille cristalline du composé principal. De toute manière, l'étendue du domaine de solution solide peut toujours être interprétée en disant que PSP crée peu de distorsions dans le réseau cristallin de SSS β' malgré une variation assez importante de 1,8 Å (47 - 45,2 Å) de la grande distance réticulaire dans ce domaine. Cette variation ne s'accompagne pas de modifications sensibles des raies correspondant aux petites distances.
La faible pente du liquidus confirme l'existence de ce grand domaine de solution solide.
Les limites des solutions solides de SSS dans PSP β' trouvées pour le diagramme des formes stables et pour celui des deux formes β' ne sont pas identiques. Ceci est surprenant car la solution solide de SSS dans PSP β' doit être la même pour les deux diagrammes.
Tout l'effort ayant porté dans l'étude de ce diagramme vers l'obtention de SSS β', ces écarts de solubilité sont probablement dus aux conditionnements très dissemblables entre phases stables et instables.
Par contre, il n'est pas surprenant d'obtenir deux liquidus, et dont l'écart croît quand on s'éloigne de leur point de concours, le point de fusion de PSP. Ces liquidus sont en effet déterminés par la solubilité de la phase solide dans le liquide correspondant. Nous venons de voir que les solides ne devraient pas être différents. Mais les liquides formés par la fusion de SSS β' sont instables, et donc leur structure n'est pas la même que celle des liquides résultant de la fusion de SSS β. Leur instabilité et donc leur

tendance à se transformer en une forme β stable est d'autant plus marquée que le mélange est riche en SSS. Les mélanges, côté SSS, ne sont même pas suffisamment stables pour permettre l'enregistrement en ATD à 1° C/min de la fusion de β'.

L'exotherme enregistré dans ce cas correspond à la somme de l'endotherme de fusion de β' et de l'exotherme de cristallisation de β.

Il nous a semblé intéressant de discuter sur ce cas particulier de la signification et de la justesse que peut avoir une représentation commune des diagrammes des différentes variétés polymorphes monotropiques.

Dans le cas général de ces diagrammes, celui des phases stables n'a aucun point commun avec celui des phases instables si ce n'est au niveau des liquides et sans que l'on puisse en préciser davantage la limite. Il était toutefois habituel de les représenter sur le même diagramme, la représentation, qui n'est en fait qu'une superposition, étant dans ce cas facilitée par l'absence de points communs.

Par contre, dans le cas particulier de SSS - PSP, il y a à l'évidence au moins un axe commun aux deux diagrammes, celui du corps pur PSP et peut-être une phase commune, la solution solide de SSS dans PSP.

Cette particularité de PSP d'avoir une forme β' stable permet le raccordement des diagrammes des formes stables fig.1a et "instables" fig. 2a .

Dans ce cas, il était intéressant de préciser où s'arrêtaient les parties communes des deux diagrammes. Il semble, d'après les résultats expérimentaux, que l'existence même d'une phase commune soit discutable. La représentation combinée se limiterait à une droite, et il est donc sans intérêt de garder le même cadre pour la représentation de ces diagrammes si ce n'est pour examiner les possibilités de transformations monotropiques.

3 - Diagramme PSP - SPP

Dans ce système, seule l'utilisation conjointe des deux méthodes principales choisies pour cette étude a permis de déterminer les limites du premier invariant et de révéler l'existence probable d'un second.

La présence du second invariant n'a pu être établie de façon formelle par ATD pour les raisons que nous avons évoquées, mais son existence est la seule solution que nous ayons trouvée pour rendre compte de toutes les observations déjà citées. Elle entraîne l'existence d'une phase intermédiaire.

Sa structure est du type β' avec des petites distances identiques à celles de PSP β' et une grande distance réticulaire de 42,8 Å légèrement plus élevée que celle de PSP pur (42,4 Å).

La différence apparente entre les deux formes β' est faible et ne permet pas à elle seule d'expliquer leur démixtion. Cependant, cette "similitude" n'est pas surprenante si l'on considère que PSP et SPP sont des isomères de position. Les distances interéticulaires sont de type 2 L et probablement P + P dans les deux phases β' car la sous-cellule est la même.
A la fraction molaire de 0,25 de SPP l'arrangement pourrait correspondre à 3 moles de PSP pour 1 de SPP, mais la structure cristalline correspondante est difficile à imaginer.
Il faut noter à propos des constructions type TAMMANN, d'une part, la concordance des résultats obtenus par diffraction des rayons X sur la sous-cellule et sur les grandes distances réticulaires (fig. 3 c) et, d'autre part, que seule cette méthode a permis de déterminer les limites du premier invariant. Les données thermiques étant mal résolues ne se sont pas prêtées à une construction similaire.

4 - Diagramme SSS - SPP

Dans ce système, malgré l'identité des sous-cellules cristallines (β), il y a encore démixtion des solutions solides. Par contre, le domaine de solution solide de SPP dans SSS est considérablement augmenté par rapport à celui de PSP dans SSS. Cette solubilité élevée à l'état solide, 26 % environ, s'explique par la faible déformation du réseau cristallin de SSS provoquée par l'introduction de molécules légèrement plus courtes. La déformation latérale est négligeable sauf au niveau des extrêmités des chaînes hydrocarbonées, et le réseau absorbe le défaut.

La forme très particulière de la courbe des liquidus du côté SSS ne peut être attribuée que partiellement à cette solubilité et il y a peu de raison qu'il s'agisse de l'amorce d'une démixtion dans l'état liquide (réaction monotectique) comme pour le système Laurate de sodium - eau par exemple (14 , 15)
Par contre en admettant l'existence d'une structure solide instable engendrant une phase intermédiaire βi, il est alors logique que le liquidus en cause soit modifié par les caractéristiques thermodynamiques propres à cette structure.

Cette phase observée de type 2 L, correspond à un arrangement de deux moles de SPP pour une de SSS, qui paraît difficile de justifier.
Les très intéressantes hypothèses d'arrangements β_2 proposées par VAN SOEST (16) et (17) supposent un rapport équimoléculaire et ne prévoient pas de composé défini dans le cas de SSS-SPP. Elles ne permettent donc pas non plus d'expliquer l'existence de la phase intermédiaire.

La détermination du diagramme de phase côté SPP se heurtant à une relative incapacité de séparation des phénomènes observés par les méthodes d'investigation choisies, cette partie de diagramme est donc relativement indéterminée. Il n'est donc pas impossible qu'elle soit compliquée par l'existence de plusieurs formes β pour SPP indécelables actuellement.

V - CONCLUSION

Trois diagrammes de phase ont été établis pour les formes stables des systèmes binaires SSS - PSP, PSP - SPP et SSS - SPP. Dans tous les cas il a été constaté une ségrégation de phases dans l'état solide. Cette ségrégation et l'aspect général des diagrammes ne dépendent que des arrangements des groupes méthyle terminaux. Il n'y a en effet entre les deux composants des systèmes qu'un dixième de la molécule qui varie, si l'on suppose que les arrangements des groupes polaires restent les mêmes. Si la démixtion des phases β et β' des deux premiers systèmes était prévisible, par contre il est surprenant que des molécules aussi voisines que SSS et SPP de même sous-cellule β, se séparent et donnent même une phase intermédiaire.

L'existence d'une telle phase suppose la réalisation d'assemblages moléculaires plus stables et probablement plus compacts que ceux des solutions solides dérivées des corps purs ou de leurs mélanges. Il apparait que ces assemblages ne sont pas, dans les deux cas, simplement équimoléculaires, mais correspondent au contraire à des rapports plus complexes, dont les structures sont plus difficiles à imaginer. La présence de phases intermédiaires peut naturellement compliquer encore la modélisation des mélanges complexes.

Par ailleurs, la diffraction des rayons X semble être le complément indispensable d'une méthode thermique, comme l'A.T.D., pour l'étude des diagrammes. En effet, en dehors du contrôle des conditionnements et de la détermination du nombre de phases en présence, l'exploitation qualitative ou quantitative des diagrammes X permet dans certains cas la compréhension de données thermiques difficiles à interpréter en raison du doute qui peut subsister quant à

Ainsi on peut suivre, d'une part, l'évolution des grandes distances réticulaires, et d'autre part, les variations du rapport des intensités des raies des petites et grandes distances, en fonction de la composition des mélanges.

L'évolution des grandes distances réticulaires semble dans certains cas en relation avec les déformations des mailles provoquées par l'introduction dans celles-ci des composés dissous. Par contre, elle n'est pas significative, au niveau des démixtions de phases, à cause de l'incertitude expérimentale. En effet, à ce niveau, la précision relative des déterminations décroît très vite du fait de la juxtaposition et de l'atténuation des raies.

L'étude des variations du rapport des intensités des raies en particulier pour les grandes distances réticulaires, en fonction de la composition des mélanges, donne les proportions entre phases pour les domaines biphasés. A l'aide de ces variations il devient possible de déterminer, par des constructions graphiques ou par le calcul, les limites des invariants. Parfois ces données sont les seules disponibles pour connaître ces limites, et dans les autres cas elles permettent de corréler les résultats.

REFERENCES.

1 - J.B. Rossell, Adv. Lipid. Res., 5 (1967) 353

2 - E.S. Lutton, F.L. Jackson et O.T. Quimby, J.Am. Chem. Soc., 70 (1948) 2441

3 - E.S. Lutton, J. Am. Oil Chem. Soc., 44 (1967) 303

4 - R. Perron, J. Petit et A. Mathieu, Chem. Phys. Lipids, 6 (1971) 58

5 - M. Knoester, P. De Bruijne et M. Van den Tempel, Chem. Phys. Lipids, 9 (1972) 309

6 - B.M. Craig, W.O. Lundberg et W.F. Geddes, J. Am. Oil Chem. Soc., 29 (1952) 169

7 - L. Hartman, Chem. and Ind., 18 (1960) 711

8 - L. Hartman, J. Chem. Soc., (1957) 3572

9 - C. Litchfield, R.D. Harlow et R. Reiser, J. Am. Oil Chem. Soc., 42 (1965) 849

10 - R.E. Timms, Chem. Phys. Lipids, 21 (1978) 113

11 - D. Chapman, The Structure of Lipids, Methuen, London, (1965) p. 98-99

12 - V. Vand et I.P. Bell, Acta Cryst. , 4 (1951) 465

13 - K. Larsson, Fette Seifen Anstrichm, 74 (1972) 136

14 - C. Madelmont et R. Perron, Bull. Soc. Chim., (1973) 3263

15 - C. Madelmont et R. Perron, Bull. Soc. Chim., (1974) 1795

16 - S. De Jong et T.C. Van Soest, Acta Cryst., B 34 (1978) 1570.

LEGENDES DES FIGURES

FIG. 1 Système SSS_{β} - $PSP_{\beta'}$

a) Diagramme de phase, ——·——liquidus calculés.

b) Grandes distances réticulaires

Détermination des limites des phases:

c) par ED

d) par diffration des rayons X - Composition en phase β' obtenue par les grandes distances ●, par les petites distances ○

FIG. 2 Système $SSS_{\beta'}$ - $PSP_{\beta'}$

a) Diagramme de phase, —— · —— liquidus calculés.

b) Grandes distances réticulaires.

c) Détermination des limites de phases par ED ○ et diffraction des rayons X ●

FIG. 3 Système $PSP_{\beta'}$ - SPP_{β}

a) Diagramme de phase, —— · —— liquidus calculés.

b) Grandes distances réticulaires.

c) Détermination des limites de phases par diffraction des rayons X, petites distances ○ , grandes distances ●.

FIG. 4 Système à phase intermédiaire.

a) Diagramme de phase théorique.

b) Schéma d'évaluation simple des effets thermiques A.B.C.D.E. correspondant aux différentes transitions enregistrables par fusion en ED - P" est obtenu en reportant P' sur Q'R'

FIG. 5 Système SSS_{β} - SPP_{β}

a) Diagramme de phases, ——— · ——— liquidus calculés.

b) Grandes distances réticulaires.

c) Détermination des limites de phases par diffraction des rayons X (grandes distances).

CHAPITRE II

I- MELANGES COMPLEXES DE TRIGLYCERIDES.

a) Choix des mélanges.

La détermination des trois diagrammes binaires des formes stables de SSS, SPP et PSP avait pour objectif initial l'étude du ternaire. Nous avons commencé celle-ci en étudiant les 36 échantillons, représentant toutes les compositions ternaires exprimées en fraction molaire, de 10% en 10%, les binaires étant déjà connus. Pour ébaucher ce diagramme, nous avons enregistré les 72 courbes de fusion en ATD, correspondant à 2 conditionnements différents de chacun des 36 échantillons. Il s'est avéré que ces enregistrements présentaient fréquemment 3 ou 4 endothermes successifs, et parfois même 5. A titre d'exemple, la figure (1) montre la courbe de fusion ATD d'un mélange de 60% de SSS, 30% de SPP et 10% de PSP, présentant 5 endothermes successifs dans un intervalle de température d'une dizaine de degrés. Dans de tels cas, l'attribution à une transition ou une fusion de phase de chacun de ces endothermes risquait d'être assez complexe, les conditionnements aussi.

Ce diagramme n'étant que l'une des 20 combinaisons ternaires possibles des 6 triglycérides dérivés des acides palmitique et stéarique, il nous a semblé que les efforts à déployer pour mener à bien cette étude risquaient d'être disproportionnés par rapport aux enseignements que l'on pensait pouvoir en retirer. D'autant plus qu'à ce moment, nous avons eu l'idée d'un diagramme binaire assez particulier bien que plus général. Nous avons préféré l'étude de ce dernier ainsi que celle d'un autre ternaire, dont la connaissance est essentielle.

b) Diagramme binaire des triglycérides SSS-PPP interestérifiés.

Les molécules des 6 triglycérides dérivés des acides palmitique et stéarique ne diffèrent les unes des autres que par de faibles allongements de chaîne hydrocarbonée. La plus grande partie de ces molécules étant identique, différents auteurs [30,32] ont montré l'influence déterminante sur le choix des structures de l'arrangement en strates des groupes CH_3.

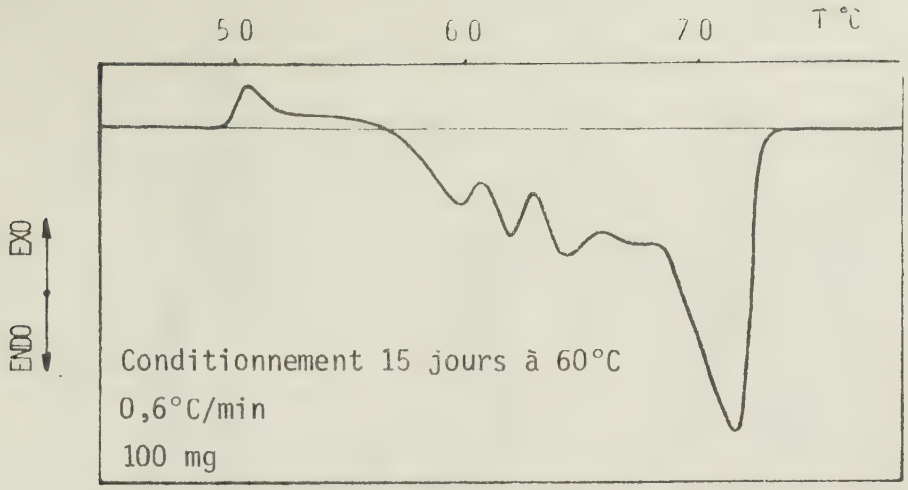
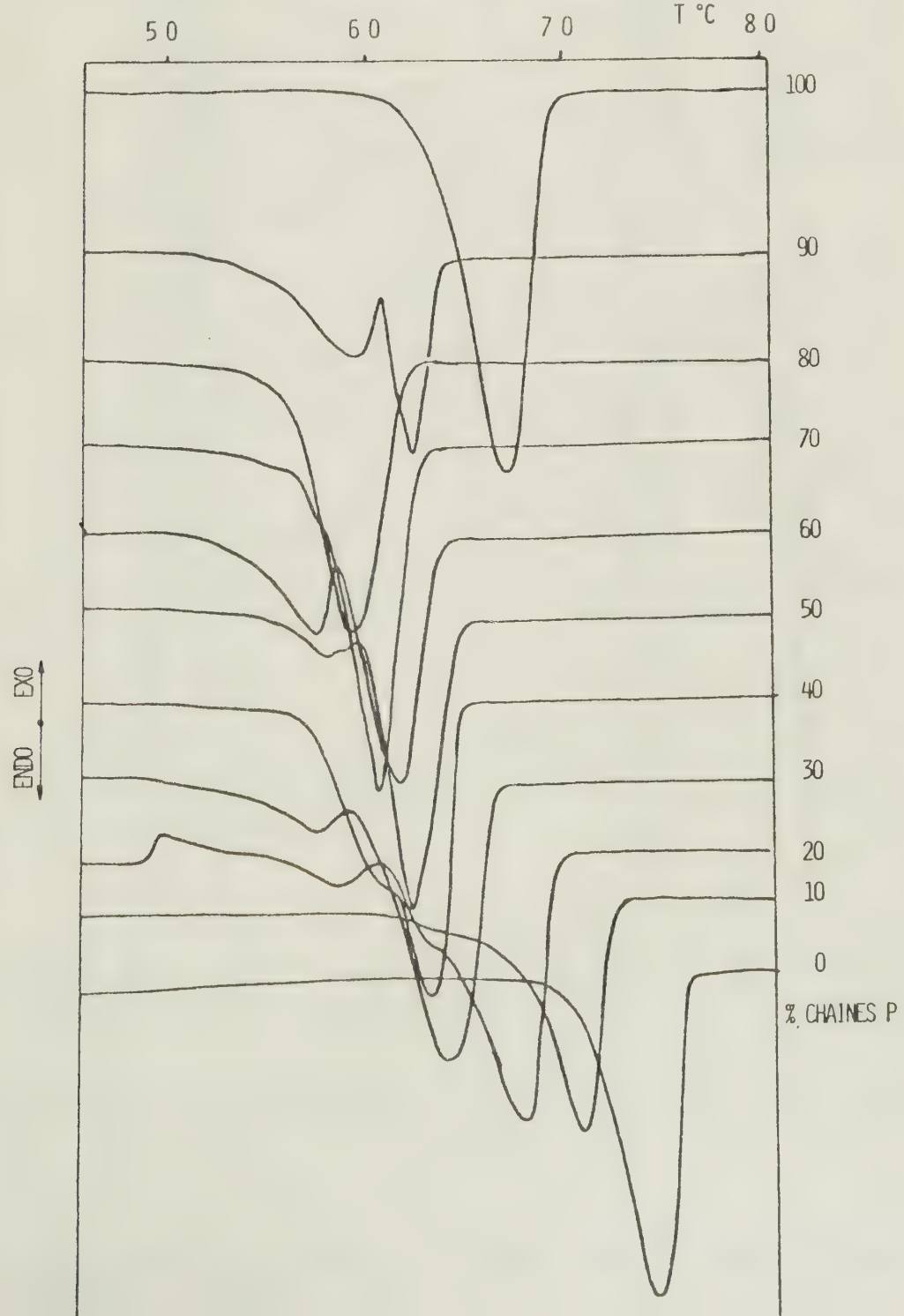


Figure 1 : Courbe ATD du mélange 60% de SSS, 30% de SPP et 10% de PSP, présentant 5 endothermes successifs



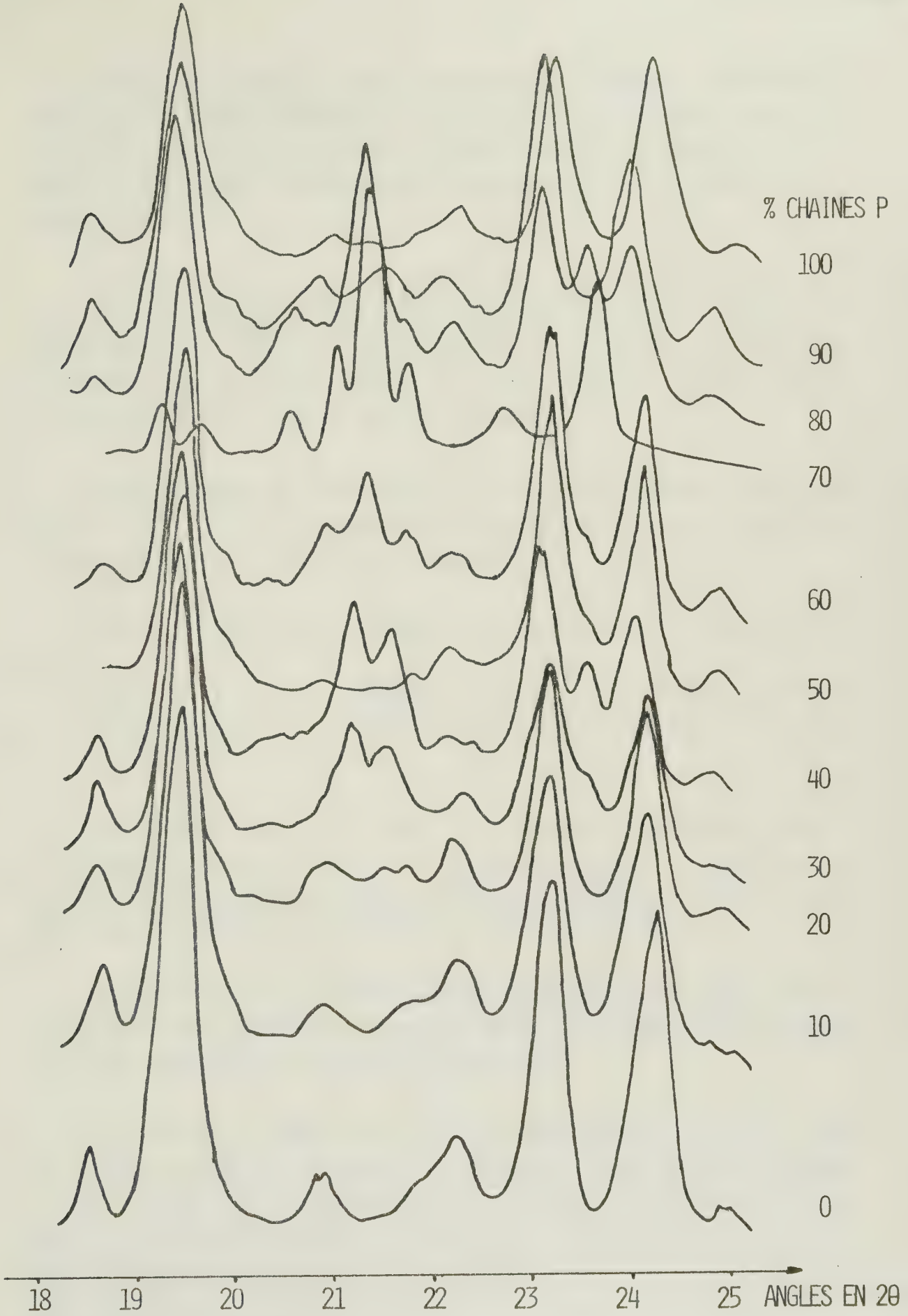


Figure 3 : Diagrammes de diffraction des rayons X des différents mélanges (petites distances)

Dans cette optique, il nous a semblé particulièrement intéressant d'étudier les phases obtenues pour des mélanges correspondant à une distribution au hasard des chaînes acyle stéarique et palmitique sur le glycérol, pour toutes les proportions comprises entre 0 et 100% de chacun des acides.

Ces distributions au hasard peuvent être obtenues de 2 manières : soit par voie chimique, interestérification non sélective de mélanges de SSS et PPP |[91]| , soit en reconstituant chacun des mélanges à partir des 6 composés purs. Nous avons choisi la seconde solution, plus sure et ne nécessitant pas d'analyse de contrôle complexe.

Les proportions de chacun des constituants sont données par des lois simples |[92]| : si x est la concentration molaire d'acide palmitique d'un mélange, celle de l'acide stéarique sera(1 - x).

Pour le mélange x, les concentrations de chacun des 6 triglycérides seront :

$[PPP] = x^3$; $[SSS] = (1-x)^3$; $[SPS] = x(1-x)^2$

$[PSS] = 2x(1-x)^2$; $[PSP] = x^2(1-x)$; $[SPP] = 2x^2(1-x)$

avec $\Sigma[i] = 1$

Nous appellerons 0P, 10P, 20P,... les mélanges correspondants aux fractions molaires de 0, 10, 20,...% de groupements acyle P. Il faut remarquer que le ternaire dont nous n'avons pas entrepris l'étude, n'aurait été qu'un cas particulier de distribution des chaînes acyle.

La concentration du $6^{ième}$ composé étant déterminée par les 5 autres, la représentation complète du diagramme de phase en fonction de la température ne nécessite qu'un espace à 6 dimensions.

La variation de composition liée à la répartition au hasard des groupes acyle P et S étant continue et monotone pour chacun des constituants, on peut supposer que la courbe joignant les sommets PPP et SSS dans cet espace est elle-même continue et monotone. La température étant un paramètre indépendant des 5 autres, nous pouvons adopter une représentation à deux dimensions des diverses phases rencontrées en fonction de la température et de la composition.

La surface engendrée par la variation de ces deux paramètres dans l'espace à 6 dimensions ayant peu de chance d'être un simple plan, sa représentation bidimensionelle ne sera pas un diagramme binaire normal et n'en aura pas les propriétés, nous l'appellerons "pseudo-binaire". Ce pseudo-binaire doit cependant obéir à la règle des phases.

Les conditionnements des différents échantillons ont été déterminés et réalisés comme décrit précédemment pour les autres mélanges binaires, par approches successives, sorte d'itération thermique. La méthodologie d'étude adoptée est celle qui a déjà été décrite précédemment.

Pour chacun des mélanges, la courbe de fusion par ATD et la partie de diagramme de diffraction X correspondant aux petites distances sont représentées respectivement figure 2 et figure 3 . Les grandes distances réticulaires sont reportées en fonction de la composition molaire sur la figure (4a). Il a été difficile de discriminer les grandes distances du mélange (30P). Celles du mélange 60P étaient trop proches pour être séparées. La droite MN représentant la variation de grande distance d'une solution-solide continue idéale et mutuelle des 2 triglycérides PPP et SSS est reportée également. L'étude et la comparaison de ces résultats ont permis d'attribuer une sous-cellule cristalline à chaque grande distance réticulaire.

On remarque que les grandes distances varient peu et semblent se placer sur cinq droites, aux erreurs expérimentales près (les intervalles de confiance sont de 0,2 Å environ), et qu'elles se situent toutes (sauf celle correspondant à PPP, bien entendu) du même côté de la droite MN. Il y a donc, en plus de celles de PPP et SSS déjà connues, au moins 3 phases stables intermédiaires, une β et deux β', notées $\beta'p$ et $\beta's$ (voir fig 4) Les caractéristiques de ces différentes variétés sont reportées sur le tableau I .

Il serait illusoire de vouloir reconstituer, dans ces conditions, et avec si peu de points, les limites de phases dans le diagramme thermique. Cependant, afin de donner une "image" des différents équilibres, nous avons volontairement assimilé ce pseudo-binaire à un diagramme normal (figure 4c) et tracé des diagrammes de TAMMANN approximatifs avec des évaluations quantitatives des raies de petites distances β' entre elles et par rapport à β (fig 4b). Les domaines d'existence établis de

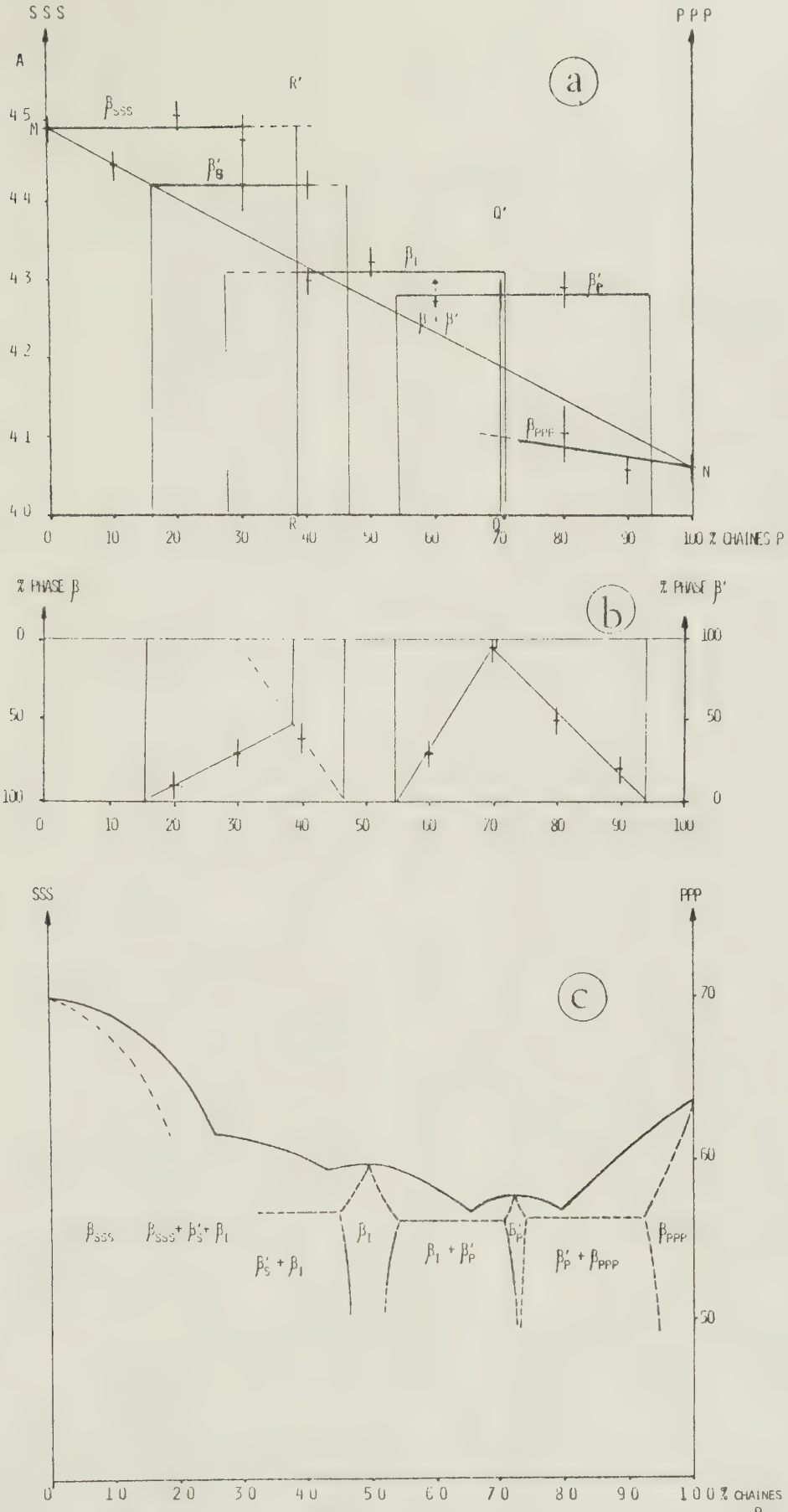


Figure 4 : Diagramme"pseudo binaire" des triglycérides PPP et SSS interestérifiés

a) grandes distances réticulaires

b) Construction de TAMMANN

c) Représentationbinaire

	forme cristalline	grandes distances Å	Petites distances Å												
Pseudo binaire	β_{PPP}	40,6		3,695 T.F.	3,852 T.F.		4,025 f			4,27 f		4,598 T.F.	4,795 f		
	β_{SSS}	44,9		3,678 T.F	3,841 T.F.		4,002 f			4,255 f		4,584	4,786 f		
	β intermédiaire	43,1	3,609 f	3,724 T.F.	3,879 T.F.		4,034 f			4,293 f		4,595	4,789 f		
	β'_P	42,85		3,78 F	3,907 t.f	3,932 f	4,098 M	4,18 T.F	4,248 M	4,363 f	4,537 f	4,616 f			
	β'_S	44,2		3,786 F			4,135 F	4,205 F							
	(a) β'_i	42,8		3,796 F		3,958 f	4,117 M	4,197 T.F.	4,269 M	4,385 f					
	(b) β'_{PSS}	44,7		3,790 F		3,974 f		4,142 F	4,210 F		4,366 f		4,595 f		
	(b) β'_{PSP}	42,53		3,77 F ou T.F.		4,010 M		4,177 T.F.		4,318 F					
	(c) β' intermédiaire			3,75	4,15							4,62			

Intensité des raies : T.F.-très forte, F.-forte, M-moyenne, f.-faible, t.f., très faible.

a) forme intermédiaire du diagramme PSP-SPP
b) ce travail
c) ref (22) (23)

Tableau I: Caractéristiques principales des 5 formes observées dans le diagramme pseudo binaire et de diverses formes similaires.

cette manière sont comparables pour toutes les phases et le diagramme obtenu possède une certaine symétrie. Il faut remarquer ici qu'il était possible de déterminer les limites de ces phases plus précisément en analysant de nombreux échantillons, mais nous avons jugé que cela n'apporterait pas beaucoup de renseignements supplémentaires.

Aux compositions où les triglycérides PPP et SSS sont majoritaires, leurs structures admettent la présence d'un certain nombre de défauts cristallins. Dans notre cas, ceux-ci sont constitués par l'addition ou la soustraction de paires de groupements méthylène. Comme dans le cas des binaires, nous pensons qu'au-delà d'un certain nombre de ces défauts par unité de volume, environ 1 pour 10 chaînes, la déformation ne peut plus être absorbée au niveau des plans de CH_3. Cette déformation est alors répartie sur l'ensemble de la structure, et dans chacun des cas, on aboutit à une démixtion et à l'adoption d'une cellule β'. Il faut remarquer que les deux sous-cellules β' sont différentes l'une de l'autre.

Pour l'ensemble des phases à sous-cellules β, on constate que la petite distance à environ 4,60 Å correspondant à la raie d'indice 010 de la sous-cellule est à peu près constante. Par contre, les petites distances à environ 3,81 et 3,70 Å augmentent de 0,5 à 1% pour la plupart des compositions différentes de celles des corps purs par suite des contraintes provoquées par la présence de défauts dans les plans CH_3. L'augmentation de ces petites distances traduit une déformation anisotropique de la maille cristalline.

Côté PPP, cette déformation s'accompagne même d'une augmentation de la grande distance réticulaire de la maille principale. Côté SSS, la vacance des sites occupés par les groupes méthylène pour le mélange 10P semble provoquer seulement une diminution des grandes distances. Quand cette phase démixe d'avec la phase β's, celle-ci revient à une valeur normale.

Les petites distances de ces variétés β' sont légèrement différentes (fig 3) et contre toute attente, aucune des deux n'est identifiable à la forme β' intermediaire de HOERR [23]. Par contre, β'p possède pratiquement les mêmes petites et grandes distances que la phase intermédiaire β'i du diagramme PSP-SPP (voir tableau I) et des intensités de raies comparables.

Ceci est très intéressant, mais pas si surprenant que cela si l'on considère que la composition 70P, pour laquelle cette phase est obvervée pratiquement pure, correspond à une forte majorité de chaînes palmitiques (70%), similaire à celle présente dans PSP et SPP purs (66%). De surcroit, le mélange 70P contient 29,4% de SPP et 14,7% de PSP. On peut donc supposer qu'il s'agit d'une seule et même phase. Celle-ci apparaissant pratiquement pure au point Q, serait donc suffisamment stable pour que son domaine d'existence dans l'espace à 6 dimensions s'étende depuis un côté de cet espace, représenté par le binaire PSP-SPP, jusqu'à la droite QQ', située assez loin à l'intérieur de celui-ci. (fig 4)

De même, le diagramme de diffraction X observé pour la forme β´s est très proche de celui de la forme β´ de PSS (voir tableau I) bien que la grande distance observée pour β´s soit relativement plus faible que celle obtenue pour la forme β´ de PSS (44,2 Å contre 44,7 Å). Ici encore, les proportions des chaînes palmitiques et stéariques sont comparables, 62% environ de stéarique, pour la plus forte concentration de β´s (point R), contre 66% dans PSS. La concentration maxima de cette phase dans le mélange interestérifié ne dépasse pas 50%. Son domaine d'existence dans la direction de la droite RR' est beaucoup plus restreint que le domaine d'existence de β´p.

L'observation de phase de type β´ dans le diagramme PPP-SSS interestérifié est doublement intéressante. Elle confirme la présence de la phase intermédiaire β´i du diagramme PSP-SPP qui avait été difficile à mettre en évidence. De plus, elle montre que les stabilités des sous-cellules β et β´ sont bien équivalentes, la sous-cellule β´ étant même légèrement plus stable que la sous-cellule β. En effet, quand la distribution des chaînes palmitiques et stéariques ne permet pas un arrangement compact en marches d'escalier des groupes méthyle terminaux, du type de ceux imaginées par LUTTON |[30]| et DE JONG |[32]| il semble bien que la sous-cellule β est abandonnée au profit de la sous-cellule β´.

La distribution des acides gras sur le glycérol dans les mélanges complexes de triglycérides que sont les huiles et graisses naturelles se fait au hasard restreint et a fort peu de chances de donner des arrangements compacts au niveau des "plans" des groupements méthyle terminaux. Ceci explique que la plupart de ces grands mélanges cristallisent sous une forme stable β´et non pas β.

Structure de la forme β intermédiaire.

Compte-tenu de ce que nous venons de dire, la présence d'une variété β au centre du diagramme peut paraître surprenante. Nous allons voir qu'il n'en est rien et que celle-ci est même prévisible.

Bien que les structures exactes des variétés β des triglycérides dérivés des acides palmitique et stéarique n'aient pas été déterminées complètement, et de manière conventionelle, par l'étude des monocristaux, on peut considérer que les structures approchées déduites à partir des coordonnées atomiques de la trilaurine et de la tricaprine sont des modèles assez proches des structures réelles. Dans ces modèles, ceux de PPP et de SSS ne diffèrent que par un allongement de deux carbones de chacune des chaînes, soit une sous-cellule T// par chaîne. Le grand côté (c) de la maille principale sera donc allongé de l'équivalent sur c de l'ajout des deux sous-cellules.

Pourtant, il n'est pas nécessaire pour retrouver une structure à compacité maxima d'ajouter deux sous-cellules T//, l'allongement d'une sous-cellule de toutes les chaînes d'un seul côté des groupes polaires redonne la même organisation des "plans" des groupes méthyle terminaux. La maille principale P $\bar{1}$ étant centrosymétrique, les allongements seront identiques si l'addition est faite d'un côté et de l'autre des groupements polaires.De même, la distribution au hasard de l'addition d'une sous-cellule pour deux chaînes redonnera une structure compacte, à la condition qu'il n'y ait qu'une seule addition pour deux chaînes en vis-à-vis, autrement dit, dans notre cas, une chaîne P doit faire face à une chaîne S et réciproquement. Ceci conduit à la structure théorique représentée fig 5 où la ligne brisée AA' représente l'arrangement moyen des groupes méthyle terminaux. On retrouve l'arrangement en marche d'escalier.

Dans celle-ci, les chaînes 1 font face aux chaînes 3 et réciproquement, les chaînes 2 sont en vis-à-vis. Les contraintes suivantes sont donc imposées aux concentrations des différents triglycérides :

$$[SSS] = [PPP]; \qquad [SPS] = [PSP]; \qquad [SPP] = [PSS]$$

Ces conditions ne sont remplies que pour le mélange 50P, soit une concentration égale de chaînes P et S.

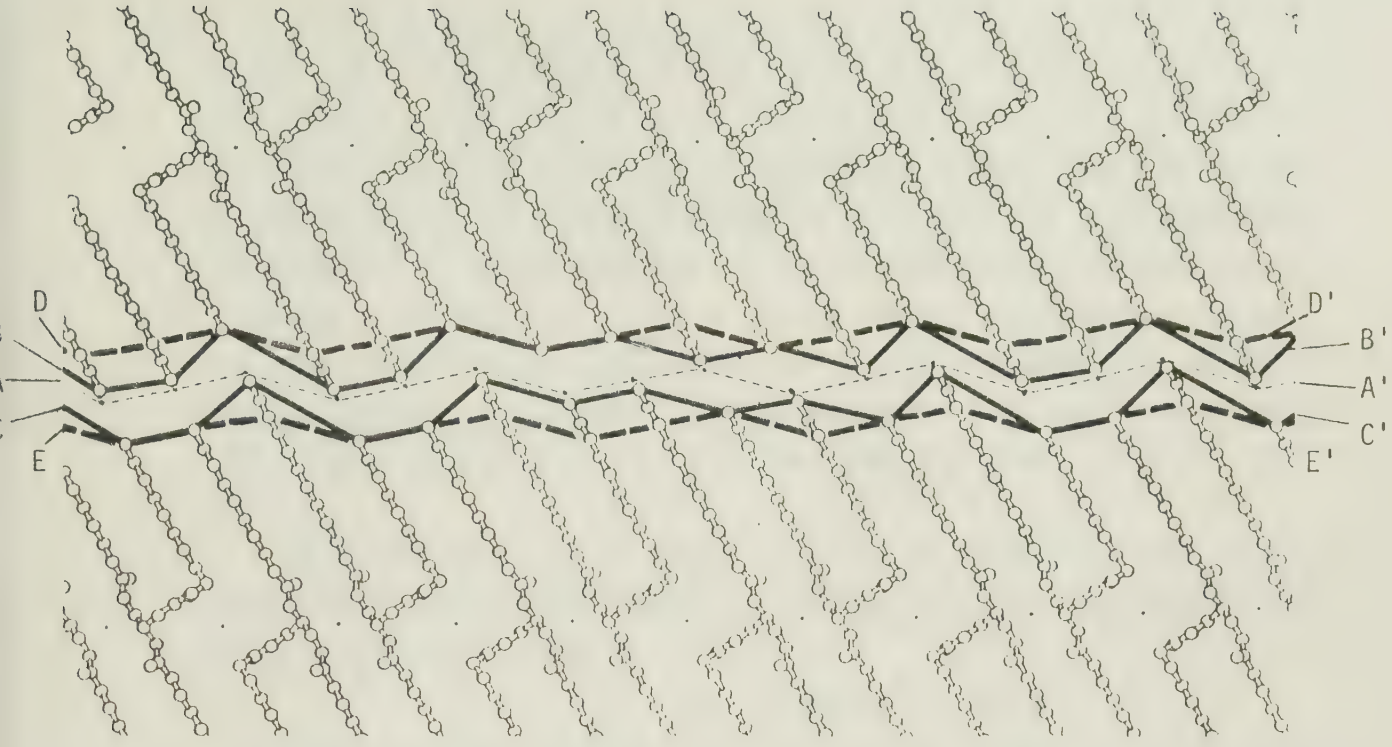


Figure 5 : Structure proposée pour la forme β intermédiaire
AA' "plans" moyens de séparation des strates
BB',CC' "plans" réels des groupes méthyle terminaux
DD',EE' "plans" extrêmes

C'est justement autour de cette concentration que l'on observe la variété β intermédiaire. Son domaine d'existence est comparable au domaine des variétés β similaires. Ses petites distances, données sur le tableau I, sont identiques ou légèrement supérieures à celles des autres formes β. Sa grande distance réticulaire n'est que légèrement supérieure à la valeur moyenne des deux autres grandes distances des variétés β. Il est donc probable que la variété observée possède une structure semblable au modèle que nous venons d'examiner. La différence de grandes distances peut être attribuée à un nombre de défauts plus élevé dans celle-ci que dans les composés purs.

En utilisant, pour un terme impair fictif (N=17), la loi linéaire de variation des grandes distances des triglycérides homogènes saturés pairs établie par LUTTON [43]

$$LS\beta = 2{,}2946N + 3{,}686 \text{ Å}$$

on obtient une grande distance de 42,7Å. Cette valeur est en bon accord avec celle trouvée pour la forme intermédiaire, surtout si l'on considère que celle-ci a été obtenue thermiquement, donc avec un certain nombre de défauts de structure, alors que la loi proposée par LUTTON devrait s'appliquer à des variétés obtenues par cristallisation dans un solvant.

Bien que dans cette dernière étude, ils n'apparaissent pas toujours seuls, l'existence de composés définis, déjà montrée pour les mélanges binaires, ne peut plus être mise en doute. Ceux-ci sont donc des mélanges de deux composés ou plus et adoptent alternativement la sous-cellule cristalline β ou β'. Si la distribution des acides gras sur le glycérol est favorable à une structure compacte utilisant la sous-cellule β, il semble que ce soit elle qui sera choisie. Si par contre, celle-ci est défavorable, parce qu'elle entrainerait un nombre de défauts au niveau de l'arrangement des groupes méthyle supérieur à celui que la structure peut admettre, c'est la sous-cellule β' qui apparait. Nous avons vu que ces deux sous-cellules étaient d'un point de vue stabilité thermodynamique, presque équivalentes. Il semble donc que, même pour des mélanges plus complexes que de simples binaires, le choix de l'une ou l'autre comme base de la maille principale se fasse en fonction de la compacité des arrangements des groupes méthyle terminaux.

Il serait intéressant de vérifier sur des mélanges plus complexes de triglycérides saturés, qu'à chaque fois que l'on peut trouver une

structure compacte, on a bien une variété β et réciproquement, que quand il n'est pas possible d'obtenir une telle structure, on obtient bien la forme β´. Si ceci est vérifié, la connaissance de la composition glycéridique complète, donc y compris la distribution des acides gras sur le glycérol, pourrait permettre de prévoir la variété polymorphique stable de ces mélanges.

Ce travail n'est qu'une première étape nécessaire dans la compréhension des structures des mélanges complexes. En effet, les triglycérides trisaturés tels que ceux étudiés jusqu'à présent sont très peu représentés dans la nature. Comme nous l'avons dit dans l'introduction la plupart des huiles et graisses est composée de mélanges très complexes de triglycérides mixtes mono ou polyinsaturés, la position centrale du glycérol étant généralement estérifiée par un acide insaturé. Ces mélanges contiennent souvent des dizaines de triglycérides différents dans des proportions éminemment variables. Le polymorphisme des insaturés étant encore plus complexe que celui des saturés, on ne sait pas quand il sera possible de calculer avec une certaine précision les propriétés d'un de ces mélanges.

Néanmoins, à l'occasion d'un contrat de recherche appliquée, nos appareils et nos méthodes ont permis d'entreprendre la difficile étude du diagramme ternaire des triglycérides monosaturés : POP, POS et SOS. Un résumé succint des résultats obtenus pour les formes stables est donné à l'annexe 4.

CONCLUSION

Le présent travail est une contribution à l'étude du polymorphisme des triglycérides purs et en mélanges, et de leurs transitions, qui fait appel tout particilièrement aux méthodes d'analyse thermique et à la diffraction des rayons X.

On sait depuis longtemps que les triglycérides présentent à l'état solide, plusieurs variétés polymorphiques. Les transitions entre les variétés principales, nommées β' et β sont monotropiques. Comme il existe un très grand nombre de triglycérides, la description de leurs variétés polymorphiques a déjà fait l'objet de nombreuses publications sans pour cela qu'un accord définitif ne soit trouvé entre les auteurs quant au nombre de ces variétés, à leurs structures et à leurs transitions.

Il eut été illusoire de prétendre examiner l'ensemble des variétés polymorphiques des triglycérides, aussi nous sommes-nous limités presque exclusivement aux triglycérides saturés pairs. Hormis la partie expérimentale sur laquelle nous terminerons, ce travail est divisé en deux parties respectivement consacrées à l'examen des corps purs et de leurs mélanges.

En ce qui concerne les espèces pures, les enthalpies et entropies des formes cristallines instables α et β' des triglycérides homogènes saturés pairs, de la trilaurine à la tribéhénine, dont, seules, quelques anciennes et imprécises déterminations étaient disponibles, ont été déterminées par calorimétrie. Pour cela, deux méthodes, une directe et une indirecte, ont été choisies parmi les trois imaginées et testées. Les valeurs obtenues ont été comparées à celles des variétés stables β, et reliées au nombre d'atomes de carbone total des chaînes par des lois linéaires du type :

$$y = an + b$$

La comparaison des différents paramètres a et b entre eux et avec ceux des hydrocarbures a permis de montrer que la plus grande stabilité des variétés β était due à des arrangements préférentiels des groupements terminaux méthylène et polaires.

L'utilisation de la tristéarine comme modèle pour l'étude des transitions de phase des triglycérides a permis d'établir que toutes les transitions irréversibles se font avec passage par des liquides instables, ce qui n'était généralement pas admis pour le passage β'- β . L'examen par des méthodes thermiques originales, du comportement de ces liquides, a permis de

montrer que le liquide résultant de la fusion de α était procristallin β et différent du liquide surfondu.

Par ailleurs, un effet de mémoire, dû probablement à la présence de nucléi, ayant subsisté par-delà la cristallisation de α, a été constaté dans le liquide issu de la fusion de α. Nous avons verifié que la tendance pro-cristalline β de ce liquide était indépendante de la présence de ces nucléi.

La température et l'enthalpie de transition entre ces deux liquides ont été évaluées par des méthodes indirectes respectivement à 71°C et inférieure à 0,5 Kcal/mole. La différence de comportement entre les deux liquides a été attribuée à une différence de conformation du groupement glycéryle. Ces résultats confirment de récentes observations faites par R.M.N. du carbone 13.

La présence d'une deuxième variété β´, dont l'existence est soupçonnée depuis des dizaines d'années a pu enfin être établie pour tous les triglycérides de PPP à BBB et confirmée par I.R. et diffraction des R.X. Les variétés β_1', plus stables, ont été isolées pour la première fois par un conditionnement précis et particulier. De plus, les enthalpies de fusion des formes β_2' ont été déterminées par comparaison à celles de β_1' pour toute la série. Il en a été déduit qu'elles suivaient des lois linéaires similaires à celles des autres variétés. Des modèles structuraux ont été proposés pour les formes β´.

La détermination de l'ensemble des transitions possibles entre ces deux variétés, les formes α, β et les liquides a permis de donner une nouvelle description du polymorphisme, plus détaillée et plus conforme à la réalité.

Outre l'élaboration du programme de calcul des intensités des raies de diffraction X des formes stables β des triglycérides pairs dérivés des acides caprique à béhénique, qui est déjà un résultat en soi, son application au calcul des grandes distances a permis de retrouver la répartition constatée des intensités en fonction de l'ordre. Le bon accord de ces dernières avec les valeurs obtenues expérimentalement pour les triglycérides homogènes a permis de montrer l'identité des distributions de densité électronique le long des chaînes et de conclure à un probable isomorphisme des structures de leurs variétés stables β. La même comparaison effectuée pour SPP

et SPS tend à vérifier les hypothèses d'arrangement en terrasses des groupes méthyle terminaux proposées par différents auteurs.

D'un autre côté, en ce qui concerne les mélanges, les diagrammes de phase des formes stables β des systèmes SSS-PSP, PSP-SPP et SSS-SPP ont été réexaminés grâce à l'utilisation conjointe des méthodes d'analyse thermique et de la diffraction des rayons X. A cet égard, l'étude de l'évolution des grandes distances réticulaires et le tracé des constructions de TAMMANN, basées sur les intensités des raies des petites et grandes distances se sont révélés être les compléments essentiels de l'A.T.D. pour la détermination des limites des phases et invariants.

Dans tous les diagrammes, une démixtion à l'état solide a été constatée. L'existence d'une phase intermédiaire dans chacun des systèmes PSP-SPP et SSS-SPP a été mise en évidence. Il faut remarquer que ces diagrammes avaient déjà été étudiés assez récemment par des méthodes similaires sans que ces phases apparaissent.

En outre, les rapports entre les diagrammes des formes stables et instables ont été évoqués dans le cas du système SSS-PSP et l'influence de la structuration de l'état liquide sur le tracé des liquidus a été discutée.

Le diagramme "pseudo-binaire" des triglycérides PPP et SSS interestérifiés a été étudié pour déterminer l'influence conjointe de l'allongement de la chaîne hydrocarbonée et de l'arrangement des "plans" des groupes méthyle terminaux sur les structures adoptées par les différents mélanges. Les compositions de ces derniers correspondent à une distribution au hasard des chaînes acyle stéarique et palmitique sur le glycérol, pour toutes les proportions comprises entre 0 et 100% de chacun des acides.

L'étude de ces mélanges par des méthodes identiques à celles utilisées pour les binaires, a permis de mettre en évidence, en plus des deux phases β correspondant à PPP et SSS, trois phases intermédiaires, une β et deux β', dont les caractéristiques ont été données.

La première phase β', observée côté SSS et la seconde, côté PPP, ont été identifiées respectivement à la forme β' de PSS et à la forme β' intermédiaire du diagramme binaire PSP-SPP. Ceci a permis de préciser leur domaine d'existence, qui se trouve, de ce fait, relativement étendu, et confirme la présence de la forme intermédiaire du diagramme PSP-SPP. Celle de

la variété β intermédiaire a pu être expliquée par l'existence d'une structure compacte pour le mélange correspondant à une répartition égale de chacun des acides sur le glycérol. Cette structure a été comparée à celle des phases β des corps purs. Elle constitue une approche de la structure adoptée à l'état solide par les chaînes saturées des grands mélanges de triglycérides comparables à ceux que la nature fournit. En ce qui concerne les chaînes insaturées, l'ébauche du diagramme ternaire des phases stables des triglycérides principaux (POP, POS et SOS) d'une graisse naturelle à composition glycéridique simple, le beurre de cacao, a été obtenue également permettant ainsi d'entrevoir des applications à ce travail.

Du point de vue expérimental, la mesure précise des températures de fusion des formes stables β des mélanges a nécessité la réalisation d'un calorimètre permettant de travailler à une vitesse aussi lente que 0,1°C/min ainsi que deux appareils de mesure et de marquage des températures. Le dernier"thermomètre" réalisé, qui est aussi le plus performant,affiche à chaque instant la température de la cellule échantillon avec une résolution de 1/100èmede degré et une précision de 0,1° . Dans ce chapitre, il faut signaler aussi la réalisation de dispositifs étudiés spécialement pour les triglycérides : un petit appareil de fusion de zone (capacité 1g ; 5 zones fondues ; avance fixe : 1 zone/24h) et un bloc de conditionnement permettant soumettre plusieurs dizaine d'échantillons à des cycles de température pendant plusieurs semaines.

Deux améliorations ont été apportées à la synthèse des triglycérides. Elles concernent le remplacement de l'acide gras par le chlorure d'acide dans la synthèse des triglycérides homogènes et la purification des triglycérides par chromatographie sur colonne de silice. Il faut signaler également l'amélioration de la résolution de l'analyse directe des triglycérides par chromatographie en phase gazeuse sur colonnes capillaires par l'utilisation de mélanges de phases stationnaires.

BIBLIOGRAPHIE.

1- W.HEINTZ, Jahresber., 2 (1849) 342

2- P.DUFFY, J.Chem. Soc., 5 (1853) 197

3- M.BERTHELOT, Liebig's Ann. der Chemie, 88 (1853) 304 et 92 (1854) 301

4- C.E.CLARKSON et T.MALKIN, J. Chem. Soc., (1934) 666

5- E.S. LUTTON, J. Am. Chem. Soc., 67 (1945) 524

6- E.S. LUTTON, J. Am. Oil Chem. Soc., 27 (1950) 276

7- T.MALKIN, Progress in Chemistry of fats and others lipids, Vol II, Pergamon Press, London, 1954

8- T.MALKIN et M.L.MEARA, J. Chem. Soc., (1939) 103

9- E.S.LUTTON, F.L.JACKSON et O.T.QUIMBY, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 2441

10- A.E.BAILEY, Melting and solidification of fats, Interscience Pub. Inc., New York, 1950

11- D.CHAPMAN, Chem. Revs., 62 (1962) 433

12- D.CHAPMAN, The structure of Lipids, Methuen and Co Ltd., London 1965

13- E.S.LUTTON, J. Am. Oil Chem. Soc., 49 (1972) 1

14- K.LARSSON, Ark. Kemi, 23 (1964) 35

15- K.LARSSON, Acta Chem. Scand., 20 (1966) 2255

16- D.FOX, M.M.LABES et A.WEISSBERGER, Physics and Chemistry of the organic solid state, Interscience N.Y., 1963, vol.I, p74

17- E.S.LUTTON et F.R.HUGENBERG, J. Chem. Eng. Data, 5 (1960) 489

18- F.R.HUGENBERG et E.S.LUTTON, J. Chem. Eng. Data, 8 (1963) 606

19- A.MULLER, Proc. Roy. Soc., 138A (1927) 542

20- V.VAND et I.P.BELL, Acta Cryst., 4 (1951) 465

21- K.LARSSON, J. Am. Oil Chem. Soc., 43 (1966) 559

22- C.W.HOERR, J. Am. Oil Chem. Soc., 37 (1960) 539

23- C.W.HOERR, J. Am. Oil Chem. Soc., 41 (1964) 4

24- R.PERRON, These de doctorat d'état, Paris VI (1970)

25- N.V.LOVEGREN et M.S.GRAY, J. Am. Oil Chem. Soc., 55 (1978) 310

26- J.W.HAGEMANN et W.H.TALLENT, J. Am. Oil Chem. Soc., 49 (1972) 118

27- L.H.JENSEN et A.J.MABIS, Acta Cryst., 21 (1966) 770

28- K.LARSSON, Ark. Kemi, 23 (1964) 1

29- D.SIMPSON et J.W.HAGEMANN, J. Am. Oil Chem. Soc., 52 (1975) 303

30- E.S.LUTTON, J. Am. Oil Chem. Soc., 48 (1971) 245

31- E. VON FREDE et D.PRECHT, Fette Seifen Anstrich., 79 (1977) 69

32- S.de JONG et T.C.Van SOEST, Acta Cryst., B34 (1978) 276
33- D. Von PRECHT, Fette Seifen Anstrich., 81 (1979) 227
34- T.H.DOYNE et J.T.GORDON, J. Am. Oil Chem. Soc., 45 (1968) 333
35- K.LARSSON, Chemica Scripta, 1 (1971) 21
36- J.J.TRILLAT, J. Chim. Phys., 27 (1930) 38
37- K.LARSSON, Fette Seifen Anstrich., 74 (1972) 136
38- P.T.CALLAGHAN, Chem. Phys. Lipids, 19 (1977) 56
39- P.T.CALLAGHAN, Chem. Phys. Lipids, 23 (1979) 133
40- P.T.CALLAGHAN, J. Chem. Phys., 67 (1977) 4773
41- P.T.CALLAGHAN, Chem. Phys. Lipids, 27 (1980) 49
42- R.W.CROWE et C.P.SMYTH, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 2040
43- E.S.LUTTON et A.J.FEHL, Lipids, 5 (1971) 90
44- H.M.ZACHARIS, Chem. Phys. Lipids, 18 (1977) 221
45- R.E.TIMMS, Chem. Phys. Lipids, 21 (1978) 113
46- R.PERRON, à paraitre dans Chem. Phys. Lipids,
47- E.M.BARRALL et J.C.GUFFY, Ordered Fluids and Liquids Cryst als, Advances in Chemistry Series, Ed.Am. Chem. Soc., Washington D.C. 1967, chap.1
48- J.H.WHITTAM et L.ROSANO, J. Am. Oil Chem. Soc., 52 (1975) 128
49- P.O.STAHL, U.PERSMARK et B.HERSLOF, Actes du 13ième Congrès Mondial de la Soc. Int. pour l'étude des Corps Gras, 30 aout-4 septembre 1976 Marseille
50- S.PARKASH et J.M.V.BLANSHARD, Spectrochim. Acta, 31A (1975) 951
51- W.G.de RUIG, Applied Spectroscopy, 31 (1977) 122
52- K.LARSSON, Chem. Phys.Lipids, 10 (1973) 165
53- A.I.KITAIGORODSKY, Molecular Crystals and Molecules, Acad. Press, New York, 1973, p53
54- B.EWEN, G.R.STROBL et D.RICHTER, Faraday Discussions of the Chem. Soc. N 69, Phase Transitions in Molecular Solids, 1980
55- D.PRECHT, Fette Seifen Anstrich ., 78 (1976) 145 et 189
56- T.MARUYAMA, I.NIIYA, M.OKADA et T.MATSUMOTO, Yukagaku, 28 (1979) 486
57- D.L.DORSET, W.A.PANGBORN, A.J.HANCOCK et I.S.LEE, Z.Naturforsch 33 (1978) 39
58- A.F.CRAIEVICH, A.M.LEVELUT, M.LAMBERT et N.ALBON, J.Physique, 39 (1978) 377
59- D.L.DORSET, W.A.PANGBORN, A.J.HANCOCK, T.C.Van SOEST et S.M.GREENWALD, Z. Naturforsch., 33 (1978) 50
60- S.M.GREENWALD, A.J.HANCOCK, H.Z.SABLE, L.d'ESPOSITO et J.L.KOENIG, Chem. Phys. Lipids, 18 (1977) 154

61- J.B.ROSSELL, Adv. Lipid. Res., 5 (1967) 353
62- R.PERRON, J.PETIT et A.MATHIEU, Chem. Phys. Lipids, 6 (1971) 58
63- M.KNOESTER, P. de BRUIJNE et M. van den TEMPEL, Chem. Phys. Lipids 9 (1972) 309
64- E.S.LUTTON, J. Am. Oil Chem. Soc., 44 (1967) 303
65- E.S.LUTTON, J. Am. Oil Chem. Soc., 32 (1955) 49
66- D. Von PRECHT et E.FREDE, Kieler Milchw. Forschungber., 29 (1977) 265 et 287
67- R. Von GREIFF et D. Von PRECHT, Fette Seifen Anstrichm., 81 (1979) 395
68- D. Von PRECHT, Fette Seifen Anstrichm., 81 (1979) 457
69- J.P.WOLFF, Manuel d'Analyse des Corps Gras, Ed. Azoulay, Paris (1968) p.204
70- C.LITCHFIELD, R.D.HARLOW et R.REISER, J. Am. Oil Chem. Soc.,42 (1965) 849
71- L.HARTMAN, J. Chem. Soc., (1957) 3572
72- B.M.CRAIG, W.O.LUNDBERG et W.F.GEDDES, J. Am. Oil Chem. Soc.,29 (1952) 169
73- L.HARTMAN, Chem. and Ind. (1960) 711
74- L.C.MITCHELL, J. Am. Oil Chem. Soc., 49 (1972) 281
75- A.P.J.MANK, J.P.WARD et D.A.Van DORP, Chem. Phys. Lipids 16 (1976) 107
76- D.LEFORT, R.PERRON, A.POURCHEZ, C.MADELMONT et J.PETIT J. Chromatogr., 22 (1966) 266
77- A.KARLESKIND, G.VALMALLE et J.P.WOLFF, Rev. Fse des Corps Gras N° 11 (1974) 617
78- M. OLLIVON, M. MEILI et H. CHAVERON, 13ème Symposium International de Chromatographie, Cannes, 30 juin - 4 juillet (1980).
79- H. CHAVERON, Thèse de Doctorat d'état, Orsay (1967).
80- H. SCHILDKNECHT, Anal. Chim. Acta, 38 (1967) 261.
81- N. ALBON, Crystal growth, Ed. H.S. Peiser (Suppl. J.Phys. Chem. Solids) Pergamon Press, London 1967 p.377.
82- N. ALBON, D. ILLINGWORTH et R. HULL, J. Crystal. growth, 2 (1968)26.
83- R. PERRON, A. MATHIEU et C. PAQUOT, Fette Seifen Anstrich. 68 (1966) 530.
84- A.P. ROLLET et R. BOUAZIZ, l'analyse thermique, Monographies de Chimie minérale, Tome 1, chap. IV, Ed. Gauthier-Villars (1972).
85- E. CALVET et H. PRAT, Microcalorimetrie, Ed. Masson et Cie, Paris (1956).
86- P. BARBERI, Note de travail, n°1212 (1970) Microcalorimétre différentiel Miniaturisé, C.E.A./C.E.N. de Saclay - Département de Génie Isotopique.
87- P. BARBERI et J.T. SENEVAT, Journées de Calorimétrie et d'Analyse thermique, Rennes, 9 et 10 mai (1974), Abs 4-19.

88- A. GUINIER, Theorie et Technique de la Radiocristallographie, Ed. Dunod, Paris (1964).

89- International Tables for X. Ray. Crystallography, Mac Kynoch, Birmingham, Vol 2, (1972) et Vol 3, (1968).

90- T. GULIK-KRZYWICKI, E. RIVAS et V. LUZZATI, J. Mol. Biol.,27 (1967) 303.

91- I.P. FREEMAN, J. Am. Oil Chem. Soc., 45 (1968) 456.

92- M. NAUDET et P. DESNUELLE, Bull. Soc. Chim. Franc., 14 (1947) 323.

Annexe 1

UTILISATION DES MELANGES DE PHASES STATIONNAIRES POUR LA CHROMATOGRAPHIE DIRECTE DES TRIGLYCERIDES SUR COLONNE CAPILLAIRE.

M.OLLIVON,M.MEILI et H.CHAVERON
Université de Compiégne, BP 233,60206 COMPIEGNE (France)

Poster présenté au 13eme Symposium International de Chromatographie, Cannes, 30 juin - 4 juillet 1980

La séparation directe des triglycérides par C.P.G. sur colonne remplie a été considérablement améliorée depuis ses origines (1 à 5). Mais il n'est toujours pas possible d'obtenir directement la composition triglycéridique d'un mélange complexe par cette méthode. La faible résolution obtenue, ainsi que les difficultes de reproductibilité et de répétabilité sont les principaux obstacles au développement de cette méthode.

Le choix de systèmes d'injections appropriés et l'utilisation de colonnes capillaires en verre devraient améliorer les aspects qualitatifs et quantitatifs.

Les progrès pour ce dernier sont liés au choix des phases stationnaires. A ce sujet, il faut remarquer que pour des températures voisines de 200°C, il existe une grande variété de phases utilisables ce qui permet leur sélection vis à vis d'une ou plusieurs propriétés. Il n'en est pas de même pour des températures d'utilisation supérieures à 300°C. (6) où le choix est assez réduit.

C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'étudier la possibilité de réalisation de colonnes capillaires dont il serait possible d'ajuster les propriétés et en particulier : la polarité par un mélange de phases stationnaires adequat. De tels mélanges ont déjà utilisés pour les colonnes remplies (7) (8) où il semble même possible de calculer leurs propriétés (9)

MATERIEL ET METHODES

Les colonnes ont été étirées dans du verre Pyrex sur une étireuse SPIRAL (Dijon, France) pour obtenir un diamètre interieur de l'ordre de 0,30 mm.

Les colonnes en verre ordinaire et dépolies par HCl qui sont excellentes dans des conditions ordinaires donnent des pics de décomposition avec les triglycérides à haute température (Voir Fig. 1) et ne peuvent être utilisées.

Elles ont été dépolies intérieurement par HF gazeux et sec pendant 48 H. à 400°C (10) Après 24H. sous un balayage d'azote, elles ont été remplies et évaporées sous vide selon une technique dérivée de VERZELE (11)

Le conditionnement des colonnes a consisté :

- En programation de température de 20 à 350°C à 0,1°C/mn puis 24 H. à 320°C.

Un injecteur solide dérivé de l'injecteur de ROS a été utilisé à une température (400°C) notablement plus élevée que celle de la colonne (335°C) pour compenser la difficulté de vaporisation des triglycérides (12)

Les autres conditions étaient :

- Détecteur à ionisation de flamme 380°C
- Pression d'entrée du gaz vecteur : hélium, 0,18 bar

RESULTATS ET DISCUSSION

Les chromatogrammes obtenus avec les différentes phases seules et avec un même échantillon sont reproduits Fig. 1,2,3. Les résolutions des pics chromatographiques correspondent à celles de la littérature (13) (14) (15) dans les mêmes conditions.

Les séparations obtenues avec le même échantillon et un mélange de phases (OV 101-66% PS 179-33%) sont sensiblement meilleures(voir Fig. 2)

Il semble donc que leur mélange permette d'améliorer les propriétés des phases stationnaires ou tout au moins de les ajuster pour un type de séparation. On pourrait ainsi compenser la relative valatilité à haute température de la phase OV 101 par l'addition de polysulfone plus stable. Les solubilités mutuelles supposées des deux phases permettant d'obtenir une plus grande stabilité du mélange. De même qu'il serait possible d'abaisser la polarité de la colonne de polysulfone par l'ajout d'OV101. Les propriétés ne seront pas comme cela a été démontré pour d'autres phases linéairement additives, néanmoins il est prévisible qu'il y aura une certaine proportionnalité entre les proportions et les propriétés.

La stabilité à long terme de ces propriétés n'a pas encore été étudiée.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A.KUKSIS Lipid Chromatographic Analyses G.V.Marinetti(éditor) Marcel Dekker N.Y. Tome 1, chap.6

(2) D.LEFORT, R.PERRON, A.POURCHEZ, C.MADELMONT et J.PETIT J. Chromatogr. 22 (1966) 266

(3) C.LITCHFIELD Analysis of Triglycérides (Acad. Press N.Y.) (1972)

(4) A.KARLESKIND, G.VALMALLE et J.-P. WOLFF Rev. Fse des Corps Gras n°11 (1974) 617

(5) H.CHAVERON Thése d'état ORSAY (1967)

(6) D.A.STEVEN, F.B.PADLEY, R.J.HAMILTON, A.BHATI et R.ANEJA J. Chromatogr. 173 (1979) 392

(7) P.L.FITZGERALD, T.N.GALLAHER,F.A.PALOCSAY and J.J.LEARY J. Chrom. Science 15 (1977) 119

(8) J.A.GARCIA DOMINGUEZ, E.FERNANDEZ SANCHEZ, J.GARCIA MUNOZ and M.J.MOLERA J. Chrom. Science 17 (1979) 281

(9) R.J.LAUB, J.H.PURNELL and P.S.WILLIAMS J. Chromatogr. 134 (1977) 249

(10) F.I.ONUSKA and M.E.COMBA J. Chromatogr. 126 (1976) 133

(11) J.BOUCHE and M.VERZELE J. of Gas Chromatography 6 (1968) 501

(12) K.GROB Jr. J. Chromatogr. 178 (1979) 387

(13) G.SCHOMBURG, R.DIELMANN, H.HUSMANN and F.WEEKE J. Chromatogr. 122 (1979) 107

(14) A.MONSEIGNY, P.-Y.VIGNERON, M.LEVACQ et F.ZWOBADA Rev. Fse. des Corps Gras 3 (1979) 107

(15) F.MORDRET et A.PREVOT Rev. Fse. des Corps Gras 10 (1977) 467

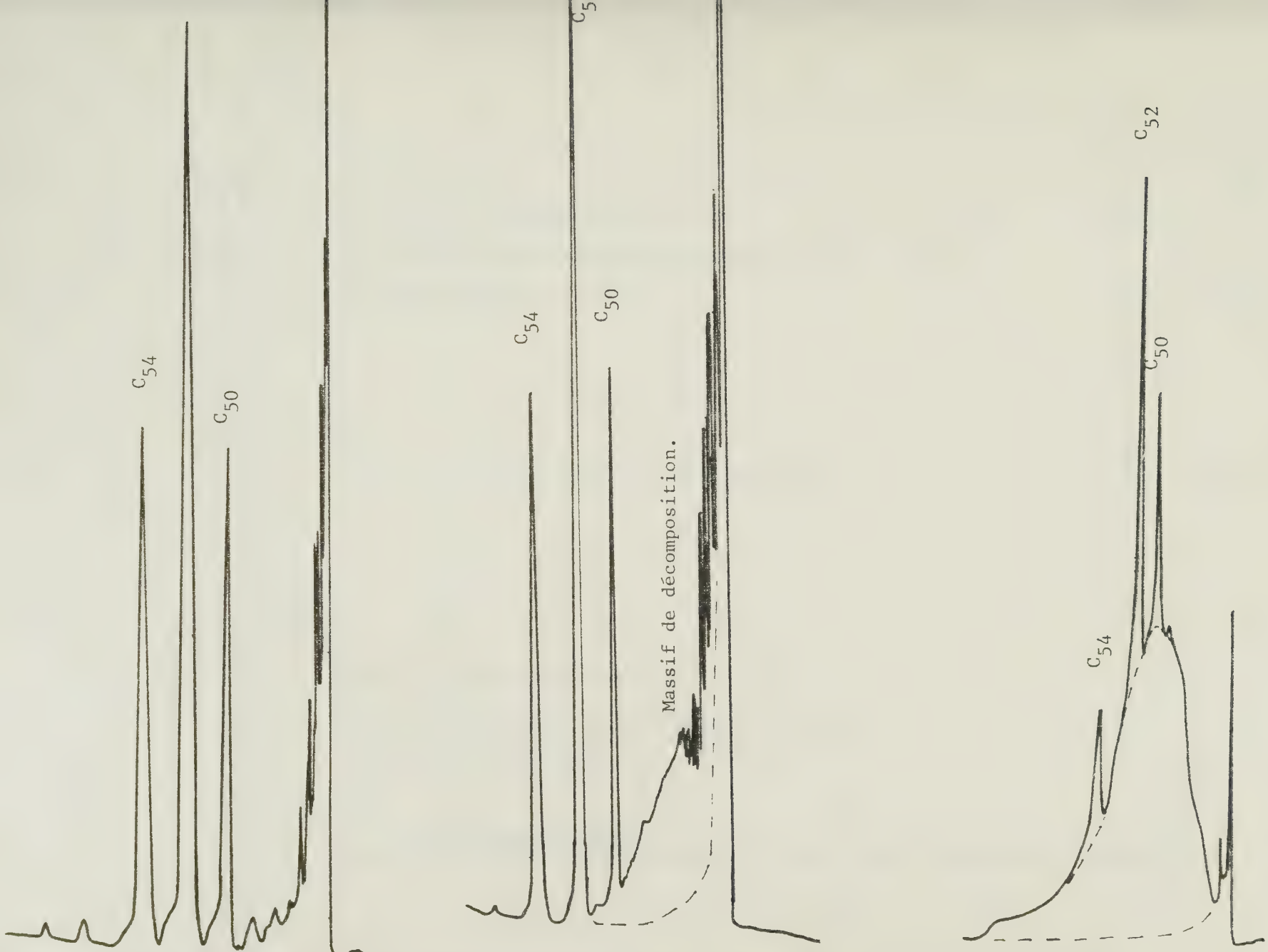


Fig. 1 Chromatogrammes de triglycerides de beurre de cacao montrant l'influence de la nature du verre
a et b) phase méthyl-siloxane avec a) verre pyrex, b) verre ordinaire colonnes de 4m.
c)phase polysulfone PS 179 sur verre sodo-calcique colonne de 8m
b et c) présence d'un massif de décomposition

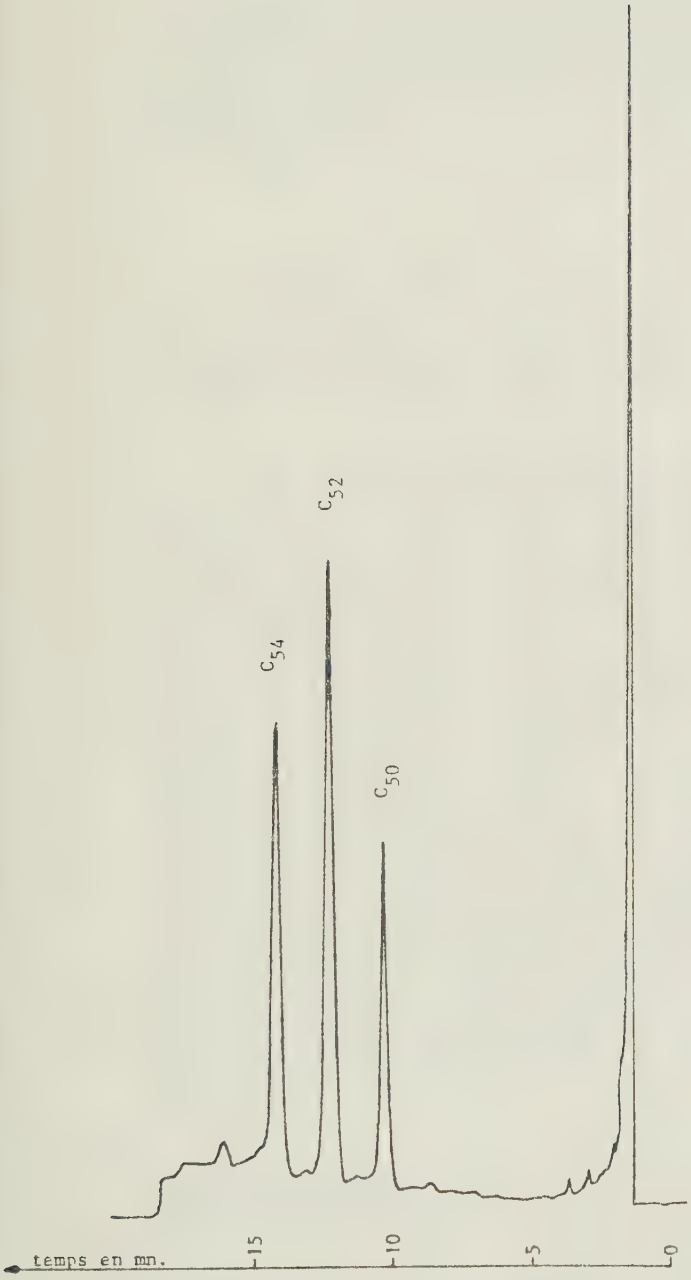


Figure 2 : Chromatogramme de triglycérides de beurre de cacao séparés sur phase OV 101,colonne de 4m , température programmée de 280°C à 330°C à 3°C/min.

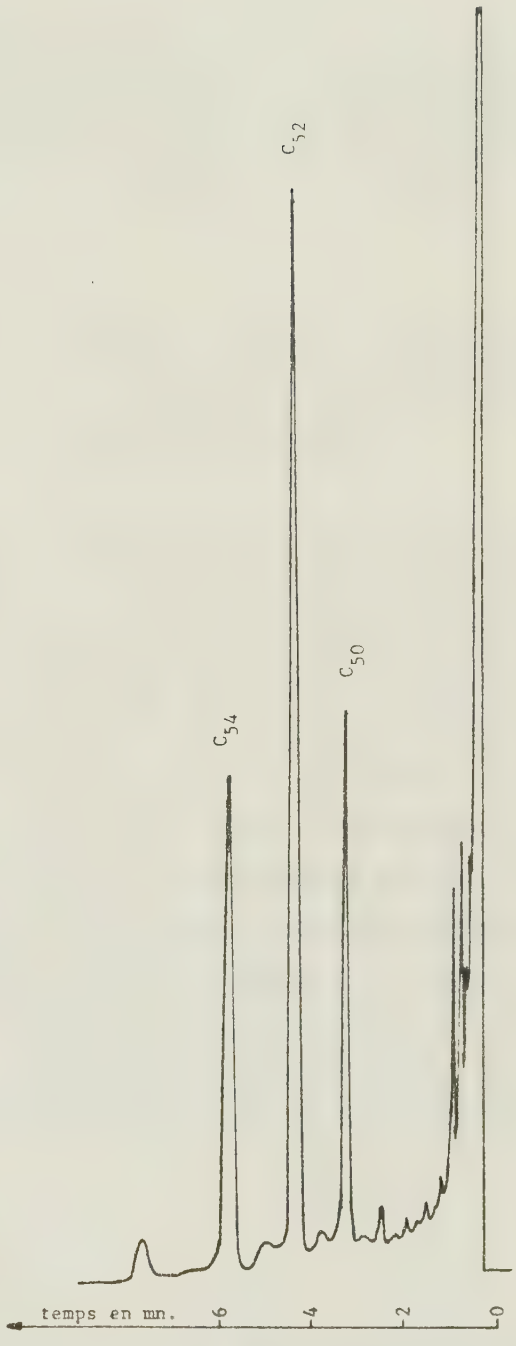


Figure 3 : Chromatogramme de triglycérides de beurre de cacao séparés sur mélange de phases (OV 101 66% - PS 179 33%) colonne de 4m température du four : 335°C.

Annexe 2.

THERMOMETRES - MARQUEURS DE TEMPERATURE.

Premier appareil.

Cet appareil mesure avec précision la température de la cellule de référence Tr à l'aide de sondes de platine, accolées au thermocouple servant à la mesure de ΔT de l'A.T.D. La température de l'échantillon Te est alors :

$$Te = Tr + \Delta T$$

Pendant l'enregistrement d'un événement thermique, la température de l'échantillon est déduite grâce à un abaque qui donne les droites de fusion isotherme en fonction de la vitesse de chauffage.

Sur le plan électronique, les deux microsondes de platine, disposées en série, sont parcourues par un très faible courant constant, de façon à ne pas créer un déséquilibre trop important des cellules. Leur résistance, qui varie selon une loi du 2ème degré avec la température, est comparée, dans un pont de WHEASTONE, à chaque instant, à une résistance variable R. Le déséquilibre du pont amplifié déclenche un générateur d'impulsions. Celui-ci provoque, au travers d'une carte de commande, l'avance d'un moteur pas à pas lié mécaniquement aux deux potentiomètres P_1 et P_2 jusqu'au rééquilibre du pont. Les deux potentiomètres P_1 et P_2 sont montés de telle manière que la résistance R globale du montage varie en fonction de leur rotation suivant la même loi que les sondes de platine. Un contacteur actionné par une came, donne des tops de température tous les 2°C. Le schéma complet est donné ci-dessous Fig. 1.

Deuxième appareil.

Un dispositif similaire a été utilisé, en calorimétrie, pour mesurer les températures par l'intermédiaire d'un très fin thermocouple placé dans la cellule porte-échantillons.

Principe : la tension aux bornes de ce thermocouple de chromel-constantan est corrigée de la température de soudure froide, par le circuit U1 (ANCOM-Eng) placé sur des barres de cuivre, pour éviter les va-

riations rapides de températures. La tension résultante, amplifiée par U2 (ANCOM-Eng) est appliquée sur un voltmètre numérique (Type TA 310-200 mV pleine échelle - TEKELEC AIRTRONIC). Un comparateur U3 enclenche un relais Z1 par l'intermédiaire d'un circuit équivalent à une bascule bistable U4 et d'un monostable U5 au moment où les sorties BCD sélectionnées du voltmètre affichent le chiffre 9. Le relais courtcircuite le signal d'entrée de l'enregistreur, produisant ainsi des tops de température sur l'enregistrement tous les 0,1 , 1 ou 10°C suivant les sorties BCD choisies.

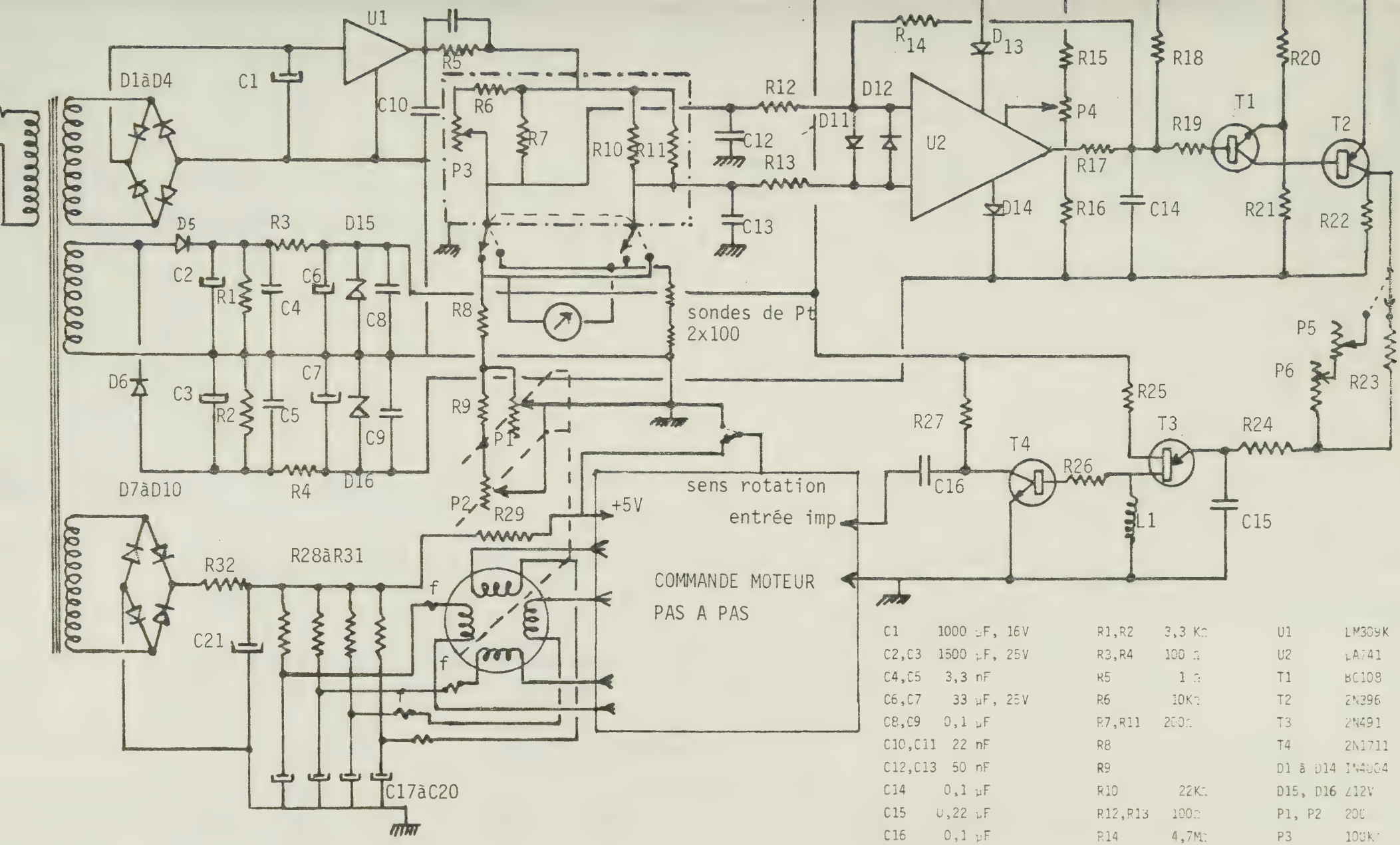
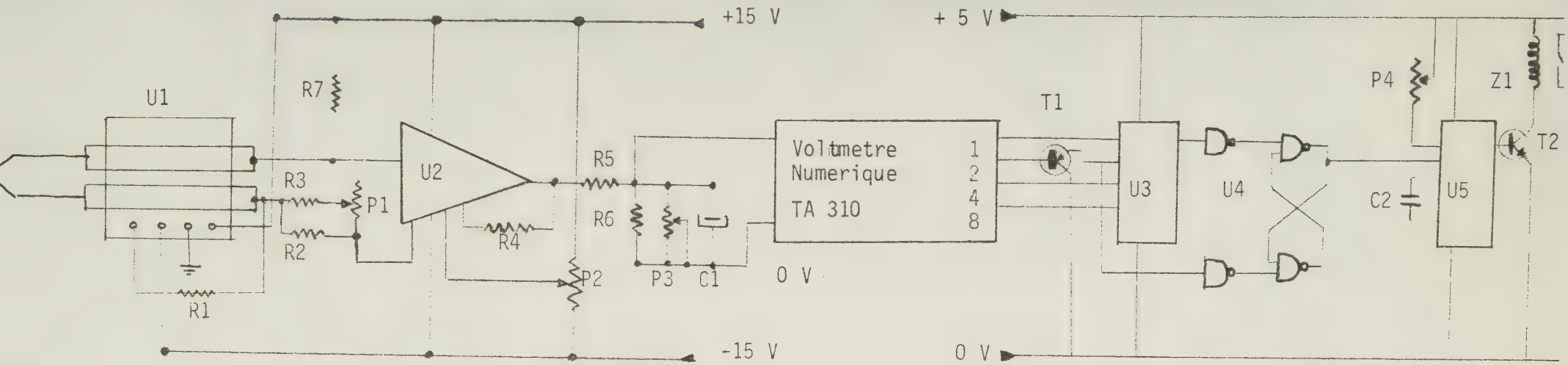


Figure 1 : Thermometre-marqueur de l'A.T.D.

C1	1000 µF, 16V	R1,R2	3,3 KΩ	U1	LM309K
C2,C3	1500 µF, 25V	R3,R4	100 Ω	U2	µA741
C4,C5	3,3 nF	R5	1 Ω	T1	BC108
C6,C7	33 µF, 25V	R6	10KΩ	T2	2N396
C8,C9	0,1 µF	R7,R11	200Ω	T3	2N491
C10,C11	22 nF	R8		T4	2N1711
C12,C13	50 nF	R9		D1 à D14	IN4004
C14	0,1 µF	R10	22KΩ	D15, D16	Z12V
C15	0,22 µF	R12,R13	100Ω	P1, P2	200
C16	0,1 µF	R14	4,7MΩ	P3	100KΩ
C17-C20	50 µF, 25V	R15,R16	30KΩ	P4, P5	5K
R23,R24	3,3KΩ	R17	220Ω	P6	100KΩ
R25	330Ω	R18	6,2KΩ		
R26	3,3KΩ	R19	2,2KΩ		
R27	1KΩ	R20,R21	10KΩ		



RCUITS U1= ACJ-1 U2= 15 TC-1 U3= 7485 U4= 7400 U5= 74121

ANSISTORS T1=2N 2907 T2=2N 2222

LAIS Z1=PRME 15005

SISTANCES R1=33,7KΩ R2=22Ω R4=88,7KΩ R5=2,2KΩ
R7=200MΩ R3=220Ω R6=330Ω

TENTIOMETRES P1=1KΩlin P2=50KΩlin P3=25KΩlin P4=100KΩA

NDENSATEURS C1=100µf/16 V C2=100µf/16 V

Figure 2 : Schema electronique du thermometre-marqueur a thermocouple chromel-constantan

NEXE 3 PROGRAMME INTØØL

```
/**********************    INTØØL    **********************
REM PROG DE TRANSF DES COORDONNEES Cl063 MAILLE PLE JENSEN ET MAILS EN C
RCELL DE JONG ET VSOEST ET CALCUL DE FACTEURS DE STRUCTURE ET INTENSITES
IES DES TRIGLYCERIDES
VFONÇTIONNE
OPEN "8OUT" AS FILE 1
VTCLEAR
INPUT M0 , "voulez-vous un affichage des coordonnees O ou N " , Z$
PRINT
PRINT
LET X7$ = "INTØØL"
INPUT "nombre d'ordres a calculer " ; N0
PRINT
INPUT M0 , "Correction de facteur de polarisation et de Lorentz O ou N "

PRINT
PRINT
DIM UN(12) , U1N(12)
DIM M$(N0) , X0N(N0) , Y0N(N0) , F0N(N0)
DIM V1N(3)
DIM P3N(10)
INPUT "NOMBRE DE STRUCTURES A ETUDIER " ; L4
DIM P4(L4) , Q4(L4) , R4(L4) , A4$(L4,1)
DIM BN(3,3) , F9N(3)
FOR I = 1 TO L4
  INPUT "Triglyceride etudie  Cp Cq Cr  ";  p= " ; P4(I)
  INPUT "                               q= " ; Q4(I)
  INPUT "                               r= " ; R4(I)
  INPUT M0 ; "type " ; A4$(I)
  PRINT A4$(I)
  PRINT M1 , P4(I) , Q4(I) , R4(I) , A4$(I)
NEXT I
PRINT M1 , "**********************" ; X7$ ; "**************************
ase"
LET K4 = 0
LET K5 = K5+1
LET P = P4(K5)
LET Q = Q4(K5)
LET R = R4(K5)
LET A$ = A4$(K5)
LET N = P+Q+R
FILL U8N
DIM U8N(3*N+11,3)
LET S = P
PRINT
LET T1 = (Q-R)/2
LET T2 = (R-P-2)/2
IF A$ = "A" ØOR$ A$ = "B" THEN LET T = -1
IF A$ = "D" ØOR$ A$ = "F" THEN LET T = 1
IF A$ = "E" THEN LET T = -2
IF A$ = "G" THEN LET T = 2
IF A$ = "H" THEN LET T = 3
IF A$ = "I" THEN LET T = -3
LET T3 = T-T1-T2
IF T2 () T3 THEN GOTO  180
IF T1 = T2 THEN GOTO  185
LET K = 1
LET K1 = (Q-2)/2
GOTO  195
IF T3 () T1 THEN GOTO  185
LET K = -1
LET K1 = P/2
GOTO  195
IF T2 () T1 THEN GOTO  190
LET K = 0
LET K1 = (R-2)/2
GOTO  195
PRINT "IL Y A UNE ERREUR DANS LES T1 "
LET D1N = FLOT(K+1)/2N
LET D3N = (FLOT(K/2)-0.8ØN+1.14N*FLOT(T)+FLOT(K1))/2N
PRINT "T,T1,T2,T3,K,K1,D1,D2,D3" ; T ; T1 ; T2 ; T3 ; K ; K1 ; D1N ; D2

PRINT M1 ; "T " ; T , "T1 " ; T1 , "T2 " ; T2 , "T3 " ; T3
PRINT M1 ; "K " ; K , "K1 " ; K1
PRINT M1 ; "Decalages d'origine    D1 " ; D1N , "D2 " ; D2 , "D3 " ; D3N

LET BN(1,2) = ØN
LET BN(2,1) = ØN
LET BN(2,3) = ØN
LET BN(1,1) = 1N
LET BN(1,3) = FLOT(T)
LET BN(2,2) = 1N
LET BN(3,1) = FLOT(K)+0.43N
LET BN(3,2) = 0.51N
LET BN(3,3) = 3.54N+(0.14N*FLOT(T))+((FLOT(R)-2N)/2N)+FLOT(K1)
PRINT "MATRICE A INVERSER BN(I,J) "
PRINT M1 , "MATRICE A "
FOR I = 1 TO 3
 FOR J = 1 TO 3
   LET WN = SGN(BN(I,J))
   LET Y1 = -INTG(WN)
   ON Y1 GOTO  1140
      GOTO  1150
1140   PRINT "-" ;
       PRINT M1 ; "-" ;
1145   PRINT M1 ; USING "###.######" , BN(I,J) ; TAB(5) ;
     :   PRINT " " ;
1150   PRINT M1 USING "###.######" , BN(I,J) ; TAB(8) ;
     :   PRINT M1 ; " " ;
1160   NEXT J
1170   PRINT
1175   PRINT M1
1180 NEXT I
1190 FOR K = 1 TO 3
1200   LET DN = BN(K,K)
1210   IF DN = ØN THEN GOTO  1450
1220   LET BN(K,K) = 1N
1230   FOR J = 1 TO 3
1240     LET BN(K,J) = BN(K,J)/DN
1250   NEXT J
1260   FOR I = 1 TO 3
1270     IF I = K THEN GOTO  1330
1280     LET DN = BN(I,K)
1290     LET BN(I,K) = ØN
1300     FOR J = 1 TO 3
1310       LET BN(I,J) = BN(I,J)-DN*BN(K,J)
1320       NEXT J
1330   NEXT I
1340 NEXT K
1350 PRINT
1360 PRINT "MATRICE INVERSE BN(I,J)"
1365 PRINT M1 ; "MATRICE INV.  A-1 "
1370 FOR I = 1 TO 3
1380   FOR J = 1 TO 3
1390     PRINT BN(I,J) ;
1395     PRINT M1 ; BN(I,J) ; TAB(N) ;
1400   NEXT J
1410   PRINT
1415   PRINT M1
1420 NEXT I
1430 PRINT
1435 PRINT M1
1440 GOTO  2000
1450 PRINT "Erreur dans la matrice"
1460 PRINT M1 , "Erreur dans la matrice"
2000 LET S = P
2005 LET P1 = P-1Ø
     :LET Q1 = Q-1Ø
     :LET R1 = R-1Ø
2010 GOTO  2130
2020 /ENTREE MATRICE MANU/
2030 FOR K1 = 1 TO 3
2040   FOR J1 = 1 TO 3
2050     PRINT CLEAR
2060     PRINT CURSUR(8,23) , "MATRICE DE PASSAGE BN  "
2070     PRINT "BN(" ; K1 ; J1 ; ") = " ;
     :   INPUT BN(K1,J1)
2080     PRINT M1 , K1 ; J1 ; BN(K1,J1) ,
2090   NEXT J1
2100   PRINT M1
2110 NEXT K1
2120 PRINT M1 , "COORD SUBCELL " ; TAB(6) ; "x/a" , "y/b" , "z/c"
2130 RECORDSIZE M2 , U3N(0,0)
2140 OPEN "COORDS" AS FILE 2 RECORD CONTENTS 3*101
2150 RECORDSIZE M3 , U4N(0,0)
2160 OPEN "COORD1" AS FILE 3 RECORD CONTENTS 3*((3*N)+11)
2170 FOR I = 1 TO 101
2180   FOR J = 1 TO 3
2190     GET #2 RECORD 3*I+J
2200     LET U1N(J) = U3N(0,0)
2210     IF J ) 1 THEN GOTO  2220
     :   LET U1N(J) = U1N(J)+D1N
2220     IF J ( 3 THEN GOTO  2230
     :   LET U1N(J) = U1N(J)+D3N
2230   NEXT J
2240   IF I ( 7 THEN GOTO  2550
2250   IF I ) 39 THEN GOTO  2590
2260   IF I = 7 THEN LET S = P
2270   IF I = 17 THEN LET S = Q
2280   IF I = 27 THEN LET S = R
2290   IF I ) 36 THEN GOTO  2550
2320   IF I = 7 ØAND$ S ) 1Ø THEN GOTO  2360
2330   IF I = 17 ØAND$ S ) 1Ø THEN GOTO  2360
2340   IF I = 27 ØAND$ S ) 1Ø THEN GOTO  2360  ELSE GOTO  2550
2360   LET K = I
2370   FOR L = 11 TO S
2380     FOR J = 1 TO 3
2390       LET K1 = 3*(K+L-11)+J
2395       IF L ) 10 THEN LET K1 = K1-(3*(S-10))
2400       GET #2 RECORD K1
2410       LET U1N(J) = U3N(0,0)
2420       IF J ) 1 THEN GOTO  2440
2430       LET U1N(J) = U1N(J)+D1N
```

```
7440        IF L ) 11 THEN GOTO  2445
    :       LET V1M(J) = U1M(J)
    :       IF J ( 3 THEN GOTO  2445
    :       LET V1M(J) = V1M(J)+D3M
2445        IF J ( 3 THEN GOTO  2448
    :       IF L ) 18 THEN GOTO  2446
    :       LET U1M(J) = U1M(J)+D3M-FLOT((S-10)/2)
    :       GOTO  2448
2445        LET U1M(J) = U1M(J)+D3M-4M
2448      NEXT J
2450      GOSUB  2940
2600    NEXT L
2662    FOR J = 1 TO 3
    :     LET U1M(J) = V1M(J)
    :   NEXT J
2665    GOSUB  2940
2670    GOTO  2800
2680    GOSUB  2940
2690    GOTO  2800
2695    IF I = 40 THEN LET S = P
2600    IF I = 59 THEN LET S = Q
2610    IF I = 78 THEN LET S = R
2620    IF I ) 96 THEN GOTO  2550
2630    IF I = 40 THEN GOTO  2680
2660    IF I = 59 THEN GOTO  2680
2670    IF I = 78 THEN GOTO  2680  ELSE GOTO  2650
2680    LET K = I
2700    FOR L = 22 TO 26S+2
2710      FOR J = 1 TO 3
2720        LET K1 = 3*(K+L-22)+J
2725        IF L ) 37 THEN LET K1 = K1-(6*(S-18))
2730        GET #2 RECORD K1
2740        LET U1M(J) = U3M(0.3)
2750        IF J ) 1 THEN GOTO  2770
2760        LET U1M(1) = U1M(1)+D1M
2770        IF L ) 22 THEN GOTO  2775
    :       LET V1M(J) = U1M(J)
    :       IF J ( 3 THEN GOTO  2775
    :       LET V1M(J) = V1M(J)+D3M
2775        IF J ( 3 THEN GOTO  2777
    :       IF L ) 37 THEN GOTO  2776
    :       LET U1M(3) = U1M(3)+D3M-FLOT((S-10)/2)
    :       GOTO  2777
2776        LET U1M(3) = U1M(1)+D3M-4M
2777      NEXT J
2780      GOSUB  2940
2790    NEXT L
2800  NEXT I
2820  GOTO  3050
2940  /sp d'enregistrement/
2950  FOR J = 1 TO 3
2960    PRINT U1M(J) ,
2970  NEXT J
2980  PRINT "  "
2990  LET K4 = K4+1
3000  FOR J = 1 TO 3
3005    LET U0M(K4,J) = U1M(J)
3010    LET U4M(0,0) = U1M(J)
3020    PUT #3 RECORD 3*K4+J
3030  NEXT J
3040  RETURN
3050  CLOSE 2
    :CLOSE 3
3080  PRINT #1 ) "Nom et Systeme :" ; P ; Q ; R )
    ;PRINT #1 ; "Type" ) A$
3120  GOSUB  5000
3150  FOR M = 1 TO N0
3155    GOSUB  5500
3160    FOR I = 1 TO 3*N+11
3170      FOR J = 1 TO 3
3180        LET U1M(J) = U0M(I,J)
3190      NEXT J
3100      GOSUB  4260
3110      LET U5M = U1M(3)
3120      GOSUB  4420
3130      GOSUB  4360
3140      LET U5M = 1M-U5M
3150      GOSUB  4490
3170    NEXT I
3180    LET F1M = XM*XM+X1M*X1M
3185    IF Z0$ = "O" THEN GOSUB  5030
3190    PRINT #1 , "ORDRE  " ; M ; XM ; X1M ; F1M
3195    LET M0(M) = M
    :   LET X0M(M) = XM
    :   LET Y0M(M) = YM
    :   LET F0M(M) = F1M
3198    PRINT M ; XM ; X1M ; F1M
3200    KILL X1M , XM
```

```
4210  NEXT M
4215  GOSUB  6000
4220  IF K5 ( L4 THEN GOTO  110
4230  CLOSE 1
4250  END
4260  /Sous-prog   Multiplication de matrice A1=A*B /
4270  FOR J1 = 1 TO 3
4280    LET UM(J1) = U1M(J1)
4290    LET U1M(J1) = 0M
4300    FOR K1 = 1 TO 3
4310      LET P3M(K1) = UM(K1)*BM(K1,J1)
4320      LET U1M(J1) = U1M(J1)+P3M(K1)
4330    NEXT K1
4340  NEXT J1
4350  RETURN
4360  /sp d'enregistrement/
4365  IF Z0$ = "N" THEN GOTO  4410
4370  FOR J = 1 TO 3
4380    PRINT U1M(J) )
4390  NEXT J
4400  PRINT "  "
4410  RETURN
4420  /SP de calcul de fact de struc
4430  IF I ) 6 THEN GOTO  4460
4440  LET VM = F9M(1)
4450  GOTO  4490
4460  IF I ) N+9 THEN GOTO  4480
4470  LET VM = F9M(2)
     :GOTO  4490
4480  LET VM = F9M(3)
4490  LET U6M = FLOT(M)*U5M
4500  LET WM = VM*COS(U6M*2M*PI)
4510  LET W1M = VM*SIN(U6M*2M*PI)
4520  LET XM = XM+WM
4530  LET X1M = X1M+W1M
4550  RETURN
5000  /SP Calcul approche des grandes distances
     :RESTORE  0
     :DATA 60M , 60M , 71M , 67.4M , 52.2M , 71M , 67.5M , 60.1M , 45.3M
5010  FOR I = 1 TO ASCII(A$)-64
     :  READ K0M
     :NEXT I
5020  LET D0M = (FLOT(P+Q+R)+6.62M)/3M*2.545M*SIN(K0M*PI/180M)
     :PRINT #1 ; "Grande distance principale 001     " ; D0M
     :RETURN
5030  /SP Calcul des angles de diffraction
     :LET A0M = FLOT(M)*1.54M/(2M*D0M)
5040  LET A0M = ATN(A0M/((1M-A0M^2M)^0.5M))
5050  /CORRECTION DE FACT DE POLAR ET DE LORENTZ
5060  LET L0M = 1M/((SIN(A0M)^2M)*COS(A0M))
     :LET P0M = (1M+(COS(2M*A0M)^2M))/2M
5065  PRINT #1 , L0M*P0M
5070  LET F1M = F1M*L0M*F9M
5080  RETURN
5500  /SP calcul des facteurs de diffusion approches
5510  LET F9M(1) = 8M-((8.6M*FLOT(M)/(2M*D0M))^2M)
5520  LET F9M(2) = 6M-((9.3M*FLOT(M)/(2M*D0M))^2M)
5530  LET F9M(3) = 1M-((4.3M*FLOT(M)/(2M*D0M))^2M)
5540  RETURN
6000  /Normalisation des intensites
6010  KILL L0M , P0M , F0M
     :DIM F0M(N0)
6015  LET P0M = F0M(3)
6020  PRINT #1 , "INTENSITES NORMALISEES "
6030  FOR I = 1 TO N0
     :  IF F0M(I) ) L0M THEN LET L0M = F0M(I)
     :NEXT I
6040  FOR I = 1 TO N0
     :  LET F8M(I) = F0M(I)*100M/P0M
     :  LET F0M(I) = F0M(I)*100M/L0M
     :NEXT I
6045  PRINT #1 ; TAB(10) ; "INT/+FORTE    INT/ORDRE 3   "
6050  FOR I = 1 TO N0
     :  PRINT #1 , "ORDRE  " ;
     :  PRINT #1 USING "##" ; I ;
     :  PRINT #1 ; " = " ;
     :  PRINT #1 USING "###.##" ; F0M(I) ; TAB(10) ; F8M(I)
     :NEXT I
6060  RETURN
9999  END
```

Annexe 4.

DIAGRAMME TERNAIRE DES FORMES STABLES β DES TRIGLYCERIDES POP, POS et SOS

S. KUNUTSOR, M. OLLIVON et H. CHAVERON.
Laboratoire de Biophysicochimie et Technologie Alimentaire.
Université de Technologie de Compiègne, BP 233, 60206 Compiègne.
(Partie de publication à paraitre)

Les trois triglycérides monoinsaturés POP, POS et SOS sont les triglycérides principaux d'une graisse naturelle de composition glycéridique particulièrement simple : le beurre de cacao. Ces triglycérides présentent 4 ou 6 variétés polymorphiques, dont les plus stables sont β. Les triglycérides POS et SOS présentent deux formes β, notées V et VI, la plus stable étant la VI. La détermination du diagramme ternaire de leurs formes stables, β (VI), est aussi importante sur le plan pratique que théorique et a pu être entreprise grâce à un contrat D.G.R.S.T.

Les mélanges ont été étudiés de 20% en 20% avec des méthodes et des conditionnements identiques ou dérivés de ceux décrits dans ce travail pour les saturés. Leur description, ainsi que la bibliographie concernant ce sujet, figurent dans la thèse de KUNUTSOR*. Les diagrammes a et b reproduits figure 1 donnent deux représentations de ce diagramme.

* S. KUNUTSOR : Thèse de Docteur - Ingénieur, Université de Compiègne, (1979)

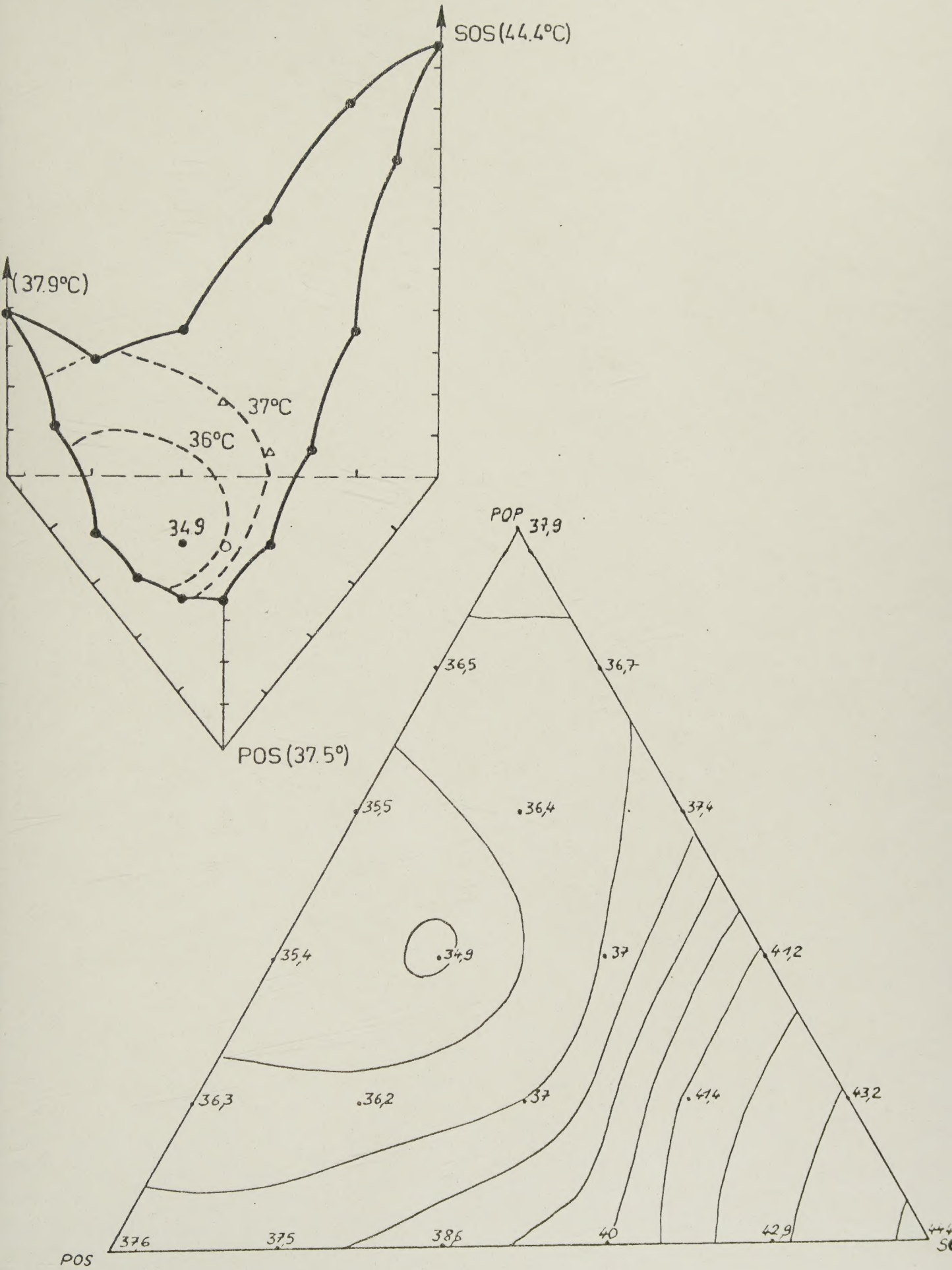


Figure 1 : Diagramme ternaire partiel des varietes stables VI des triglycérides : POP POS et SOS. Représentation :a) spatiale ; b) courbes isothermes